

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON  
**H. GEIGER**

107. BAND. 11. UND 12. HEFT

MIT 30 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 14. DEZEMBER 1937)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1937

Die

# Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahnenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

## Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

### Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

## Beitrag zur Energieverteilung im kosmischen Strahlenschauer.

Von **K. Barschauskas**, zur Zeit Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1937.)

Unter einer starken, als Schauerquelle dienenden Betondecke waren zwei Zählrohre aufgebaut, deren koinzidierende Ausschläge registriert wurden. Es ergab sich, daß eine über die beiden Zählrohre gebrachte Bleischicht die Koinzidenzzahl verschieden beeinflusste, je nach dem Winkel, unter dem die Zählrohre von der Decke aus erschienen. Innerhalb eines Kegels von  $7^\circ$  stieg die Koinzidenzzahl an, d. h. es überwog die Wirkung einer eng gebündelten, schauerauslösenden Strahlung; außerhalb dieses Kegels nahm sie ab, d. h. es überwog die Absorption einer nicht zur Schauerbildung fähigen Strahlung.

*1. Einleitung.* Bei Erforschung der Natur der kosmischen Ultrastrahlen ist die Winkel- und Energieverteilung in einem Schauer ein wichtiges Teilproblem. Allerdings liegen bisher nur wenige quantitative Angaben hierüber vor. Aus Wilson-Bildern und auch aus Zählrohrmessungen<sup>1)</sup> hat man geschlossen, daß ein Schauerstrahl im Mittel rund  $20^\circ$  gegen die Hauptrichtung des Schauers (Schauerachse) geneigt ist. Ferner ergab sich aus Messungen von Schmeiser<sup>2)</sup>, daß der Absorptionskoeffizient für die in der Nähe der Schauerachse laufenden Strahlen erheblich kleiner ist als für Strahlen mit größerer Winkeldivergenz.

Die folgenden Versuche knüpfen an Messungen von Pollermann<sup>3)</sup> an, der gezeigt hat, daß selbst bei großem Abstand zweier in einer Horizontalebene liegenden Zählrohre die Koinzidenzzahl ansteigt, wenn man dicht über die Zählrohre eine Bleischicht bringt. Dieser Befund ließ sich nicht durch die einfache Annahme deuten, daß von einem gemeinsamen Zentrum in dem Blei mehrere ionisierende Strahlen ausgehen und die Zählrohre treffen, vielmehr müssen in dem Blei gleichzeitig mehrere Zentren solcher Strahlenschauer auftreten, deren Abstand 30 cm und mehr betragen kann. Die schauerauslösende Strahlung muß also selbst wieder eine gebündelte, d. h. schauerartige Struktur besitzen. Zu demselben Ergebnis führten auch Versuche von Hilgert und Bothe<sup>4)</sup>, bei denen Vierfachkoinzidenzen unter einer Kohleschicht in Abhängigkeit von der Größe des über den Rohren eingeschalteten Bleibleches gemessen wurden.

<sup>1)</sup> P. Auger u. P. Ehrenfest, Journ. de Phys. et le Radium **7**, 65, 1936; H. Geiger u. O. Zeiller, ZS. f. Phys. **79**, 300, 1935. — <sup>2)</sup> K. Schmeiser, Naturwissensch. **25**, 173, 1937. — <sup>3)</sup> M. Pollermann, Diss. Tübingen 1936. <sup>4)</sup> R. Hilgert u. W. Bothe, ZS. f. Phys. **99**, 353, 1936.

2. *Einfluß der Zimmerdecke auf die Zahl der Koinzidenzen.* Durch die von mir ausgeführten Versuche sollten vor allem die geometrischen Bedingungen geklärt werden, unter denen die Einschaltung einer Bleischicht die Koinzidenzzahl erhöht. Die Messungen erfolgten in einem Dachzimmer des Instituts, dessen Decke aus etwa 38 cm Beton bestand. Über der Decke befand sich die freie Atmosphäre. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung.  $AB$  ist die erwähnte Betondecke, aus der die wirksamen Strahlen austraten;  $a$  und  $b$  bedeuten die Zählrohre, die durch einen Bleiklotz  $T$  von 5 cm Dicke voneinander getrennt waren. Variiert wurde sowohl der Abstand der Rohre von der Decke wie auch der Abstand der Rohre voneinander. Für jede Lage der Rohre erfolgte eine Doppelmessung: Einmal mit 0,8 cm Pb über den Rohren, dann ohne dieses Blei<sup>1)</sup>. Zur Registrierung der Koinzidenzen diente ein Röhrenverstärker nach Johnson

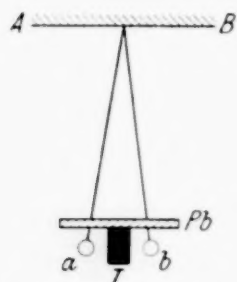


Fig. 1. Anordnung der Zählrohre zur Messung von Zweifachkoinzidenzen.

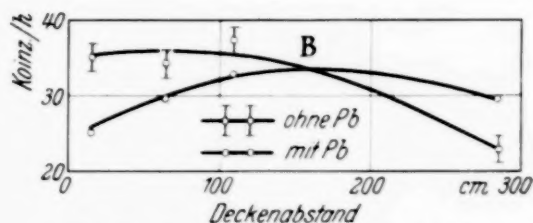


Fig. 2. Abhängigkeit der Koinzidenzzahl vom Deckenabstand. Horizontalabstand der Zählrohre: 16 cm.

und Street<sup>2)</sup> mit mechanischem Addierwerk. Die Zählrohre von 0,5 mm Messing waren in Glas eingeschmolzen; sie besaßen bei einem Durchmesser von 3 cm eine Länge von 20 cm und waren mit Argon von 11 cm Hg und einem Alkoholzusatz von 1 cm Hg gefüllt.

Das Ergebnis der ersten Meßreihe ist aus Fig. 2 ersichtlich, in der der Abstand des Zählrohrpaares von der Decke als Abszisse, die Koinzidenzzahl als Ordinate aufgetragen ist. Der gegenseitige Abstand der Zählrohre war konstant gehalten und betrug 16 cm. Man ersieht, daß für kleine Deckenabstände die Bleischicht über den Zählrohren eine deutliche Absorption hervorbringt, daß sie aber andererseits bei großen Abständen von der Decke eine Erhöhung der Koinzidenzzahl bewirkt. Bei einem Deckenabstand

<sup>1)</sup> Auf Tischhöhe wurde bei einem Abstand der beiden Zählrohre von 16 cm das Maximum der Rossi-Kurve bei 0,8 cm Blei gefunden, aus diesem Grunde wurde eine Bleischicht von 0,8 cm gewählt. — <sup>2)</sup> T. H. Johnson u. J. C. Street, The Journal of the Franklin Institute **215**, 239, 1933.



von 160 cm durchkreuzen sich die beiden Kurven, dort ruft also das Einschalten der Bleischicht keine Veränderung der Koinzidenzzahl hervor.

Zwei weitere Meßreihen wurden in genau derselben Weise ausgeführt, nur daß jetzt der Zählrohrabstand zunächst auf 10 cm verringert und dann auf 25 cm vergrößert wurde. Bei jeder dieser Meßreihen ergab sich genau derselbe charakteristische Kurvenverlauf insofern, als das Einschalten der Bleischicht bei kleinen Deckenabständen eine Abnahme, bei großen eine Zunahme der Koinzidenzzahl hervorrief (Fig. 3). Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, für welche Deckenabstände jeweils das Blei ohne Einfluß auf die Koinzidenzzahl blieb; in diesen Punkten kompensierten sich jedesmal die Absorption und die Neubildung von Strahlen in der Bleischicht. Man sieht, daß der Über-

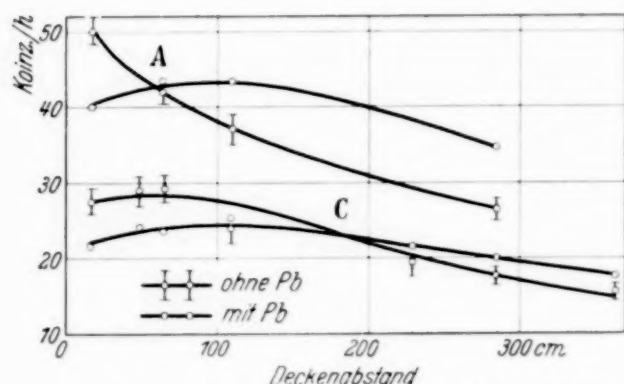


Fig. 3. Abhängigkeit der Koinzidenzzahl vom Deckenabstand.

A: Horizontalabstand der Zählrohre: 10 cm,  
C: Horizontalabstand der Zählrohre: 25 cm.

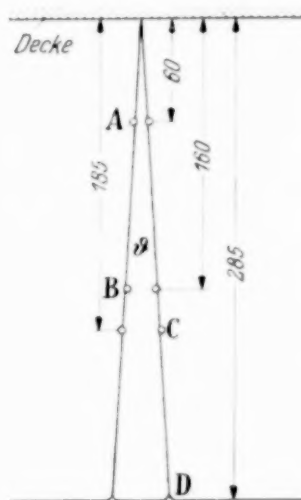


Fig. 4. Lage der Zählrohre im Überschneidungspunkt der Kurvenpaare A, B, C und D.

schnidungspunkt des Kurvenpaares, in dem sich Absorption und Neuerzeugung gerade aufheben, bei desto größerem Abstand von der Decke liegt, je weiter die Zählrohre auseinander sind. Dies legt nahe, daß die Frage, ob eine Bleischicht über den Zählrohren eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Koinzidenzzahl bringt, einfach dahin zu beantworten ist, daß es auf den Winkel ankommt, unter dem die auf die

Tabelle 1.

Lage der Zählrohre im Überschneidungspunkt der Kurvenpaare.

| Kurvenpaar | Achsenabstand der Zählrohre | Abstand der Zählrohre von der Decke | Koinzidenzen pro Stunde im Überschneidungspunkt |
|------------|-----------------------------|-------------------------------------|---|
| A          | 10                          | 60                                  | 42,5  |
| B          | 16                          | 160                                 | 33,5  |
| C          | 25                          | 185                                 | 23,0  |
| D          | 33                          | 285                                 | 16,5  |

Zählrohre zulaufenden Strahlen aus der Decke austreten. Fig. 4 verdeutlicht dies, indem dort in richtigem Maßstab die Überschneidungspunkte aus der Tabelle 1 eingezeichnet sind. Die Verbindungsgeraden dieser Punkte treffen sich in der Decke und begrenzen damit einen bestimmten Raumwinkel. Innerhalb dieses Raumwinkels bewirkt eine Bleischicht eine Erhöhung, außerhalb eine Abnahme der Koinzidenzzahl. Diese Überlegungen werden nicht merklich dadurch beeinflusst, daß die Zentren der wirksamen Schauerstrahlen nicht alle an der in Fig. 4 eingezeichneten Stelle liegen, sondern sich in Wirklichkeit über einen erheblichen Bereich der Decke verteilen.

Zur Sicherung dieses Resultates wurde auch in Tischhöhe, d. h. in 285 cm Deckenabstand, eine Meßreihe durchgeführt, bei der der Zählrohrabstand variiert wurde. Das Ergebnis ist bereits in Tabelle 1 und in Fig. 4 mit aufgenommen. Wie zu erwarten war, trat für den Zählrohrabstand 33 cm die Überschneidung des Kurvenpaares ein.

Dieser Versuch wurde auch mit vier Zählrohren durchgeführt, deren Anordnung aus Fig. 6 ersichtlich ist. In diesem Falle trat jedoch die Überschneidung der Kurven nicht ein, vielmehr war die Zahl der Koinzidenzen mit Blei stets höher als ohne Blei. Dieses Ergebnis rührt wohl daher, daß die Schauer aus der Decke nur selten vier Zählrohre zum Ansprechen bringen können; größer ist die Zahl der Fälle, in denen die Zählrohre durch zwei verschiedene, in der Bleischicht  $AB$  gleichzeitig entstandene Schauer zum Ansprechen gebracht wurden.

*3. Vergleichsmessungen im Freien.* Ein weiterer Punkt von Interesse war die Frage, wie dieselben Versuche ohne Decke, d. h. in der freien Atmosphäre ablaufen. Fig. 5 zeigt die Ergebnisse, die auf dem Dach des Instituts in einem Zelt gewonnen wurden. Der Abstand der beiden Zählrohre wurde dabei von 16 bis 100 cm variiert. Man ersieht, daß diesmal das Einschalten des Bleis bei jedem Zählrohrabstand eine deutliche Koinzidenzerhöhung bewirkte. Auch Versuche, bei denen statt der Zweifachkoinzidenzen wiederum Vierfachkoinzidenzen ausgezählt wurden, gaben dasselbe Resultat (Fig. 5). An den beiden Kurvenpaaren ist vor allem interessant, daß auch bei einem Zählrohrabstand von 100 cm noch gebündelte Strahlen wirksam waren, denn die Zunahme durch die Bleischicht lag deutlich außerhalb der Meßfehlergrenze.

Eine weitere Frage war die Wirksamkeit verschieden dicker Bleischichten. Es wurden deshalb Messungen mit Vierfachkoinzidenzen mit der aus Fig. 6 ersichtlichen Anordnung durchgeführt, und zwar einmal

bei einem Achsenabstand der beiden Zählrohre von 13 cm, das andere Mal bei einem Achsenabstand von 50 cm. Die beiden Kurven in Fig. 7 zeigen die Abhängigkeit der Zahl der Vierfachkoinzidenzen, die nicht wie bei der Rossi-Kurve durch einen einzelnen Schauer ausgelöst werden konnten, von

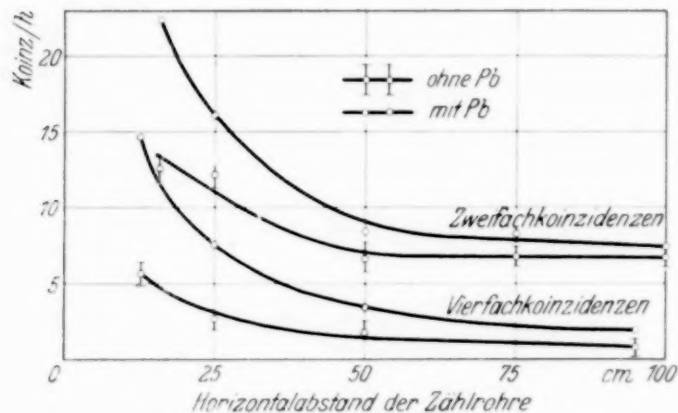


Fig. 5. Abhängigkeit der Koinzidenzzahl vom Zählerabstand im Freien.

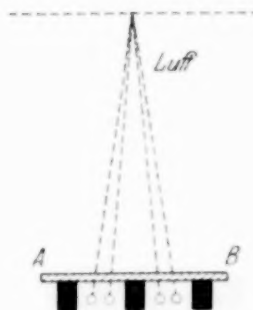


Fig. 6. Anordnung der Zählrohre zur Messung von Vierfachkoinzidenzen.

der dicht über den Zählrohren liegenden Bleischicht. Man sieht, daß man auch bei relativ großem horizontalen Abstand der beiden Zählrohre eine Kurve erhält, die in ihrer Form der Rossi-Kurve entspricht.

**4. Schlußbemerkung.** Zweifachkoinzidenzmessungen im Zimmer zeigen, daß die Natur eines aus der Decke austretenden Schauers in der Nähe der Schauerachse prinzipiell anders ist als in größerem Abstand von seiner Achse. Liegen die beiden Zählrohre so nahe beieinander, daß der Winkel, unter dem sie von der Decke aus erscheinen, kleiner ist als  $70^\circ$ , so bringt eine dicht über den Zählrohren liegende Bleischicht eine Erhöhung der Koinzidenzzahl.

Dies beweist, daß im Innern eines Schauers eine sehr eng gebündelte Strahlung vorhanden sein muß, die in einer Bleischicht selbst wieder Schauer in größerer Zahl auszulösen vermag. Liegen jedoch die zwei Zählrohre so weit auseinander, daß man nur die äußeren Teile eines Deckenschauers erfaßt, so bringt die Bleischicht nur eine Abnahme der

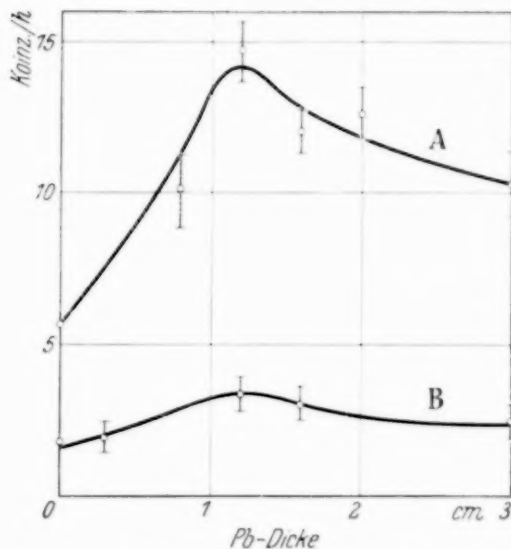


Fig. 7. Abhängigkeit der Zahl der Vierfachkoinzidenzen von der Bleidicke im Freien.

A: Horizontalabstand der Zählrohrpaare: 13 cm, B: Horizontalabstand der Zählrohrpaare: 50 cm.

Koinzidenzzahl, d. h. eine Absorption von Strahlenschauern. In größerem Achsenabstand sind also vorwiegend relativ weiche Korpuskularstrahlen zu finden. Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen läßt sich jedoch nicht entscheiden, ob die eng gebündelten, schauerauslösenden Strahlen aus Photonen bestehen, die gleichzeitig mit den stärker divergierenden Schauerstrahlen aus der Decke austreten, oder ob es sich bei der achsennahen Strahlung nur um die harten Anteile des Schauers handelt, die dieselbe korpuskulare Natur besitzen wie die divergenteren und gleichzeitig energieärmeren Schauerstrahlen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg ausgeführt. Herr Prof. Dr. H. Geiger gab die Anregung zu dieser Arbeit. Ich danke ihm für die freundliche Aufnahme in seinem Institut wie auch für seine vielen wertvollen Ratschläge im Verlaufe der Arbeit. Auch Herrn Dr. E. Stuhlinger möchte ich für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft vielfach danken.

*Charlottenburg, 18. Oktober 1937.*



## Über die Diskontinuität der Lichtabsorption an der Seriengrenze von Linienspektren.

Von **R. W. Ditchburn** in Dublin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Oktober 1937.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat Bartels<sup>1)</sup> die Theorie der kontinuierlichen an die kurzwellige Seriengrenze der Linienspektren anschließenden Spektren besprochen. Er gründet seine Überlegungen darauf, daß an der Seriengrenze keine Diskontinuität in der spektralen Intensitätsverteilung auftritt. Er nimmt also an, daß beim Annähern an die Seriengrenze von der langwelligen Seite her das Spektrum allmählich durch das Übereinandergreifen der sich einander mehr und mehr annähernden Linien kontinuierlich wird und daß dieses kontinuierliche Spektrum stetig in das andere, photoelektrischen Prozessen entsprechende, auf der kurzwelligen Seite der Seriengrenze gelegene, übergeht. Der Hauptzweck dieser Mitteilung ist es, darauf hinzuweisen, daß diese Annahme in direktem Widerspruch mit den experimentellen Ergebnissen steht, welche ich und meine Mitarbeiter<sup>2)</sup> erhalten haben.

Wie Bartels bemerkt, ist es wünschenswert, diese Frage unter solchen experimentellen Bedingungen zu untersuchen, wo die Atome nicht von Stößen, elektrischen Feldern usw. gestört werden, so daß man den einfachen atomaren Effekt erhält. Das kann man tun, indem man das Absorptionsspektrum des unangeregten Gases bei niedrigen Drucken heranzieht. Man findet dann an der Seriengrenze einen deutlichen Sprung in der Absorption. Das ist in der Photometerkurve des Absorptionsspektrums von Cäsium (Fig. 1) deutlich sichtbar. Die Form der Absorptionskurve in dieser Gegend ist mit beträchtlicher Genauigkeit verfolgt worden; ferner wurde der Einfluß von Druckänderungen auf Betrag und Schärfe der Diskontinuität untersucht<sup>3)</sup>.

Alle vorhandenen experimentellen Daten sind mit der Ansicht vereinbar, daß bei verschwindendem Druck der Differentialquotient der Absorptionskurve an der Seriengrenze unendlich wird, doch hat der Verfasser auf die Möglichkeit hingewiesen, daß man mit Instrumenten von stärkerem Auflösungsvermögen finden würde, daß die Änderung an der Seriengrenze nicht unendlich rasch erfolgt, sondern nur so rasch wie diejenige, die innerhalb einer scharfen Absorptionslinie stattfindet. Es soll hier festgestellt



Fig. 1. Photometerkurven der Cäsiumhauptserie und des Beginns des anschließenden Kontinuums.

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **105**, 704, 1937. — <sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 472, 1934; **150**, 478, 1935; **157**, 66, 1936. — <sup>3)</sup> Ebenda **157**, 74, 1936.

werden, daß das von Bartels erwähnte Übereinandergreifen der Serienlinien wirklich existiert, aber die Intensität des so entstandenen Kontinuums ist (unmittelbar an der langwelligen Seite der Seriengrenze) nur 40% der kontinuierlichen Absorption unmittelbar an der kurzwelligen Seite der Seriengrenze.

Ein Vergleich der Resultate des Verfassers mit denen von Mohler und Boeckner<sup>1)</sup> zeigt, daß die gesamte Absorption an der kurzwelligen Seite der Seriengrenze als photoelektrische Absorption betrachtet werden kann.

Die weniger eingehenden Untersuchungen von Trumphy<sup>2)</sup> über Natrium und des Verfassers<sup>3)</sup> über Kalium bestätigen die obigen Schlußfolgerungen. Auch durch Waibles<sup>4)</sup> Arbeiten werden sie, allerdings weniger direkt bekräftigt. Früher schien es dem Verfasser, daß es möglich wäre, die Diskontinuität irgendwie der Wechselwirkung von Atomrumpf und Valenzelektron zuzuschreiben. Es ist daher wünschenswert, den Effekt in Wasserstoff zu untersuchen. Laboratoriumsexperimente existieren nicht, aber Sternspektrogramme<sup>5)</sup> zeigen eine Diskontinuität an der Balmer-Seriengrenze und weisen darauf hin, daß der Effekt auch bei Wasserstoff besteht. Es scheint also, daß die Wechselwirkung von Atomrumpf und Valenzelektron nicht dafür verantwortlich ist. Dies ist durch eine Rechnung von Motz in unserem Laboratorium bestätigt worden. Er findet, daß die gesamte  $f$ -Summe, die dem Linienspektrum und dem beobachteten Teil des Absorptionskontinuums von Caesium entspricht, kleiner als 1 ist. Es ist also von diesem Gesichtspunkt aus nicht nötig zu vermuten, daß mehr als ein Elektron in dem Absorptionsprozeß eine Rolle spielt.

Es wird in den Experimenten des Verfassers gezeigt, daß die kontinuierliche Absorption sehr empfindlich bezüglich der Gegenwart von Fremdgasen ist und daß die Diskontinuität mit steigendem Druck schnell ausgeglichen wird. Es ist daher leicht verständlich, daß unter den von Krefft<sup>6)</sup> angewandten experimentellen Bedingungen das Resultat erhalten wird, das Bartels zitiert, und daß die Diskontinuität durch Mitwirkung anderer Atome und vielleicht auch durch elektrische Felder in der Entladungsröhre verwischt wird. Eine Theorie sollte doch wohl mit einer Erklärung der Diskontinuität bei niedrigen Drucken beginnen und erst dann den Einfluß der Störungen behandeln.

*Dublin, Trinity College.*

<sup>1)</sup> Bur. Stan. Journ. Res. **3**, 303, 1929. — <sup>2)</sup> ZS. f. Phys. **71**, 720, 1932. —

<sup>3)</sup> Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 486, 1934. — <sup>4)</sup> ZS. f. Phys. **53**, 459, 1929; vgl. Proc. Roy. Soc. London (A) **157**, 76. — <sup>5)</sup> Journ. Phys. Rad. **6**, 137, 1935. —

<sup>6)</sup> ZS. f. Phys. **77**, 752, 1932.

## Anregungsfunktion und Energieverteilung der Neutronen aus Bor mit Po- $\alpha$ -Strahlen.

Von W. Maurer in Heidelberg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1937.)

Es wird die Anregungsfunktion und die Energieverteilung der Neutronen von der Umwandlung des Bors mit Po- $\alpha$ -Strahlen gemessen. Die Anregungsfunktion zeigt acht Resonanzstufen von beträchtlicher Schärfe. Diese können zum Teil B<sup>10</sup> bzw. B<sup>11</sup> zugeordnet werden. Die Energieverteilung der Neutronen zeigt, daß sie in der Mehrzahl von der Umwandlung von B<sup>11</sup> herrühren. Gewisse Resonanzstufen von B<sup>11</sup> entsprechen solchen, die nach Wilhelmy bei der umgekehrten Reaktion auftreten; diese sind daher als Anregungsstufen des bei den Reaktionen gemeinsamen Zwischenkerns im Sinne Bohrs aufzufassen.

**1. Ziel der Untersuchung.** Wenn Bor mit  $\alpha$ -Strahlen z. B. von Polonium beschossen wird, findet u. a. eine Umwandlung mit Aussendung von Neutronen statt. Bor besteht aus 20 % B<sup>10</sup> + 80 % B<sup>11</sup>. Energetisch ist sowohl der Prozeß



wie auch



möglich. Die Borneutronen sind öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Chadwick<sup>1)</sup> und Curie-Joliot<sup>2)</sup> haben die Anregungsfunktion mit Polonium gemessen. Sie finden einen Einsatz bei  $R_\alpha = 1,3$  cm bzw.  $= 1,0$  cm und ein sehr wenig ausgeprägtes Resonanzniveau bei 1,6 bzw. 1,25 cm. Von Fahlenbrach<sup>3)</sup> wurde die Anregungsfunktion von B<sup>10</sup>( $\alpha, n$ ) durch Beobachtung der Aktivität von N<sup>13</sup> gemessen. Danach liegt bei 3,0 cm ein Resonanzniveau. Nach Bonner und Mott-Smith<sup>4)</sup> soll die Maximalenergie der Borneutronen 4,2 e-MV betragen. An dem Auftreten des radioaktiven N<sup>13</sup> erkennt man, daß die Reaktion (1) sicher vorkommt. Aus der geringen Ausbeute an N<sup>13</sup> haben jedoch Bonner und Mott-Smith<sup>4)</sup> geschlossen, daß die Reaktion (2) die häufigere ist.

Durch die vorliegende Arbeit sollte einmal die Zuordnung der Neutronen zu den beiden Prozessen näher untersucht werden. Ferner sollte geprüft werden, ob Resonanzen von der Schärfe auftreten, wie sie bei einigen

<sup>1)</sup> J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 1, 1933. — <sup>2)</sup> I. Curie u. F. Joliot, C. R. **196**, 397, 1933. — <sup>3)</sup> H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **94**, 607, 1935. — <sup>4)</sup> T. W. Bonner u. L. M. Mott-Smith, Phys. Rev. **46**, 258, 1934.

( $\alpha, p$ )-Prozessen gefunden wurden. Schließlich interessierte der Prozeß (2) noch besonders, weil er die genaue Umkehrung eines von Wilhelmy eingehend untersuchten Prozesses ist.

2. *Messung der Anregungsfunktion der Borneutronen.* Als Bor wurde amorphes Bor von Schering-Kahlbaum verwandt. Es enthielt nur Spuren von Al und Ni. Die  $\alpha$ -Strahlenquelle war ein Poloniumpräparat von 25 mC Anfangsaktivität. Das Polonium war einseitig auf einem kreisrunden Silberblech von 8 mm Durchmesser niedergeschlagen. Trotz der sehr großen Flächendichte von 50 mC/cm<sup>2</sup> gelang es, die Oberfläche zu Beginn der Versuche vollkommen rein zu erhalten, wie die Braggsche Kurve 1

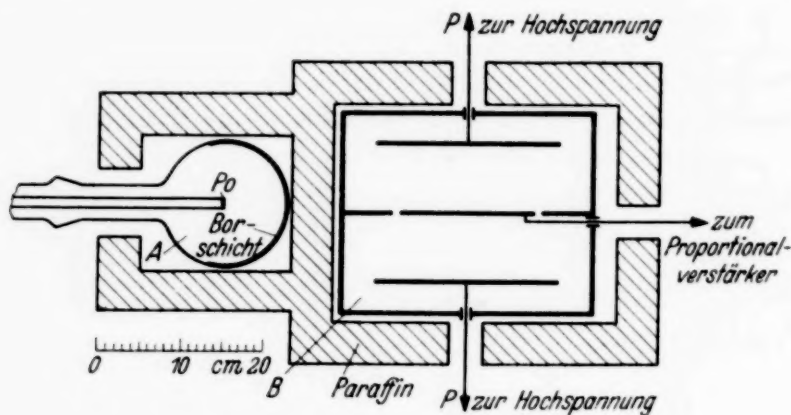


Fig. 1. Versuchsanordnung.

n Fig. 2 zeigt. Nach einiger Zeit ließ die Oberflächenreinheit nach. Am Ende der Versuche war die Braggsche Kurve sehr deutlich abgeflacht (Braggsche Kurve 2 in Fig. 2).

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Das Po-Präparat Po war auf einem Schliff montiert und befand sich in der Mitte einer gut runden Glaskugel A von 15 cm Durchmesser. Die Innenseite der Kugel war mit einer dicken Borschicht bedeckt. Die Reichweite der auf das Bor auftreffenden  $\alpha$ -Strahlen wurde in der üblichen Weise durch Einlassen von CO<sub>2</sub> (Bremsvermögen = 1,53  $\times$  Luft) in die Kugel reduziert. Die in der Borschicht entstehenden Neutronen wurden mit Paraffin verlangsamt. Die dabei entstehenden thermischen Neutronen lösten in der mit gasförmigem BCl<sub>3</sub> gefüllten Ionisationskammer B den Prozeß B<sup>10</sup> ( $n, \alpha$ ) Li<sup>7</sup> aus. Dabei werden 2,5 e-MV als kinetische Energie von  $\alpha$ -Teilchen + Rückstoßkern frei. An der BCl<sub>3</sub>-Kammer lag eine Spannung von 7000 Volt. Die in der Kammer auftretenden Ionisationsstöße wurden mit einem Proportionalverstärker verstärkt und die Größe der Ausschläge wurde mit einem Schleifenoszillographen registriert. Diese Methode hat eine sehr große Empfindlichkeit für



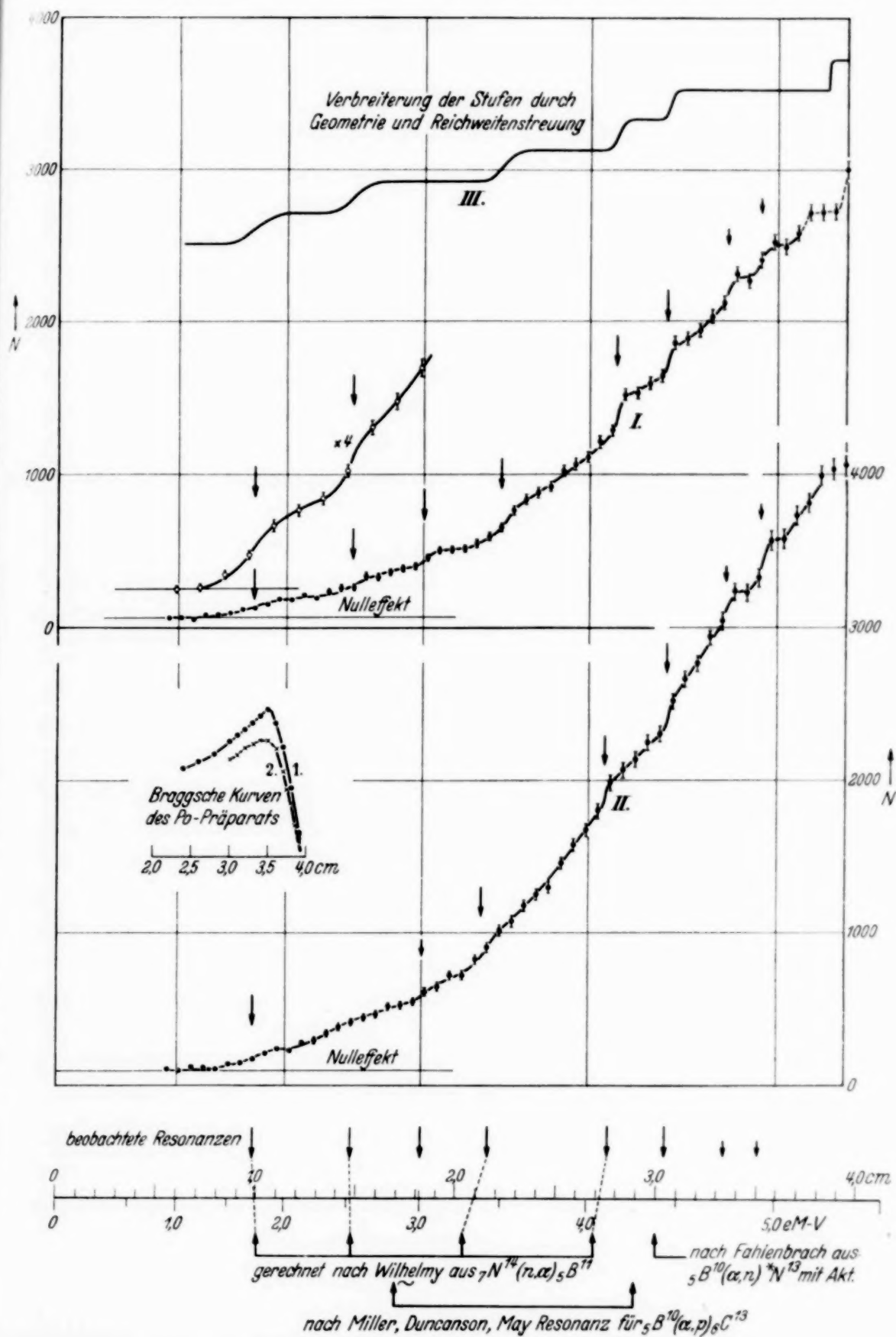


Fig. 2. Anregungsfunktion der Borneutronen.

langsame Neutronen. Außerdem hat man praktisch einen sehr kleinen Nulleffekt, da nur der kleine Bruchteil des Nulleffektes berücksichtigt zu werden braucht, der in der Umgebung von 2,5 e-MV liegt. Bei voller  $\alpha$ -Energie betrug der Neutroneneffekt das 45fache des Nulleffektes. Die Anregungsfunktion der Borneutronen wurde dann so bestimmt, daß für verschiedene  $\text{CO}_2$ -Drucke in der Kugel *A* die Häufigkeit der Ionisationsstöße in der  $\text{BCl}_3$ -Kammer *B* bestimmt wurde. Man erhält so eine integrale Anregungsfunktion, da die  $\alpha$ -Strahlen in der Borschicht vollständig absorbiert werden. Das Ergebnis zeigt Fig. 2, I und II. Kurve I enthält die zwei ersten Serien mit vollkommen oberflächenreinem Präparat (Braggsche Kurve 1) aufgenommen; in II sind drei weitere Serien mit weniger reiner Poloniumoberfläche (Braggsche Kurve 2) zusammengefaßt. Der Anfang der Kurve I ist in vierfacher Vergrößerung nochmal gezeichnet; dabei wurden benachbarte Punkte zusammengefaßt. Die in I enthaltenen Stufen sind in II teilweise verwaschen. Die geringe Verschiebung der Stufen kann von den Zufälligkeiten der Statistik herrühren und davon, daß das Präparat zwischen I und II ab- und wieder aufmontiert wurde. Die aus Fig. 2 zu entnehmenden Resonanzstufen (Wendepunkte) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Breite der Stufen ist bedingt durch die natürliche Resonanzbreite, die endliche Ausdehnung des Poloniumpräparats und die Reichweitenstreuung der  $\alpha$ -Strahlen. Die durch Geometrie und Reichweitenstreuung allein bedingte Stufenbreite ist in Kurve III eingezeichnet. Man sieht, daß die natürliche Resonanzbreite kleiner als 100 kV, zum Teil kleiner als 50 kV ist. Bei der dichten Lage und relativ geringen Höhe der Stufen versteht man, daß diese nur mit vollkommen oberflächenreinen Strahlenquellen und genügend ausgedehnten Messungen zum Vorschein kommen.

Tabelle 1. Übersicht der gemessenen Resonanzstufen.

| Beobachtete Resonanzen                            |      | Wird<br>zugeordnet                        | Erwartet nach   |      |  |   |
|---|------|---|---|------|--|---|
| $\text{B}^{10, 11} (\alpha, n) \text{N}^{13, 14}$ |      |   | Wilhelmy<br>$\text{N}^{14} (n, \alpha) \text{B}^{11}$ |      | Fahlenbrach<br>$\text{B}^{10} (\alpha, n) \text{N}^{13}$ | Miller u. a.<br>$\text{B}^{10} (\alpha, p) \text{C}^{13}$ |
| $R_\alpha$ cm                                     | e-MV |   | $R_\alpha$ cm   | e-MV | $R_\alpha$ cm  | $R_\alpha$ cm   |
| 1,0   | 1,76 | $\text{B}^{11} (\alpha, n) \text{N}^{14}$ | 1,0   | 1,76 | —  | —   |
| 1,47  | 2,53 |   | 1,48  | 2,54 | —  | —   |
| 2,15  | 3,42 |   | 2,03  | 3,27 | —  | —   |
| 2,75  | 4,11 |   | 2,69  | 4,05 | —  | —   |
| 3,33  | 4,73 |   | ?   | ?    | —  | —   |
| 3,51  | 4,91 |   | ?   | ?    | —  | —   |
| 1,82  | 3,02 | $\text{B}^{10} (\alpha, n) \text{N}^{13}$ | —   | —    | —  | $\sim 1,7$  |
| 3,03  | 4,42 |   | —   | —    | $\sim 3,0$   | $\sim 2,8$  |

### 3. Messung der Energieverteilung der Borneutronen mit Po- $\alpha$ -Strahlen.

Die Energiebestimmung der Borneutronen erfolgte durch Messung der Energie von durch sie erzeugten He-Rückstoßkernen. Hierzu wurde eine Druckkammer verwandt, die im Prinzip mit der in Fig. 2 gezeichneten Ionisationskammer *B* übereinstimmte. An den Platten *PP* lag eine Spannung von 9000 Volt. Das wirksame Kammervolumen betrug 0,7 Liter und der He-Druck 11 bis 16 Atm. Innen war die Kammer mit Goldfolie ausgelegt. Die mittlere Elektrode war mit dem Gitter der Eingangsröhre eines Proportionalverstärkers verbunden. Wie bereits oben beschrieben, wurden die Ionisationsstöße durch He-Rückstoßkerne oszillographisch registriert. Wie eingehende Versuche zeigten, war die Ausschlagsgröße auf dem Registrierstreifen der in der Ionisationskammer frei werdenden Energie proportional. Für gleiche frei werdende Energie waren die Ausschläge so weitgehend gleich, wie man irgend erwarten konnte. Die absolute Eichung der He-Druckkammer erfolgte mit einem schwachen, in der Kammer angebrachten Poloniumpräparat und mit Ra-Emanation. Im letzteren Falle wurde eine geringe Menge Ra Emanation ( $10^{-8}$  mC) zu dem He hinzugepreßt und registriert. Die Grenze der  $\alpha$ -Teilchen von Radium A diente zur endgültigen Energiebestimmung.

Das bei der Messung verwandte Präparat bestand aus einem beidseitig auf Silberblech niedergeschlagenen Poloniumpräparat von 30 mC Anfangsaktivität, welches zwischen zwei Platten aus gepreßtem amorphen Bor lag. Das Polonium war also allseitig von Bor umgeben. Die mit diesem Präparat gemessene Energieverteilung zeigt Fig. 3, I. Fig. 3, II enthält eine zweite Registrierung, bei der vor allem Wert auf eine genaue Ermittlung der maximalen Neutronenenergie gelegt wurde. Man würde nun zunächst erwarten, daß in der Energieverteilung sich diejenigen Neutronengruppen als Treppenstrufen wiederfinden würden, welche zu den einzelnen Resonanzstufen der Anregungsfunktion in Fig. 2 gehören. Beim Stoß eines  $\alpha$ -Teilchens gegen einen Borkern wird aber ein beträchtlicher Teil der  $\alpha$ -Energie auf den Zwischenkern ( $B^{11} + He^4 = N^{15}$ ) übertragen. Diese Schwerpunkts-geschwindigkeit überlagert sich vektoriell der Geschwindigkeit des bei der Umwandlung entstehenden Neutrons. Die Neutronengeschwindigkeit in bezug auf die He-Druckkammer ist also abhängig von der Flugrichtung des  $\alpha$ -Teilchens im Präparat. Diese „Impulsverwaschung“ ist sehr groß. Sie beträgt, wie man leicht ausrechnet,  $\pm 1,3$  e-MV für einen Neutronenstrahl von 4,5 e-MV. Man sieht, daß unter diesen Umständen eng beieinanderliegende Neutronengruppen nicht getrennt werden können. Bessere Geometrie bedingt einen sehr großen Intensitätsverlust. Dazu reichte die

verfügbare Präparatstärke nicht aus. Die Resonanzneutronengruppen, von denen die ersten vier der Tabelle 1 an den durch Pfeile bezeichneten

Stellen enden sollten, machen sich daher höchstens als undeutliche Knicke bemerkbar.

**4. Diskussion der Ergebnisse.** Es ist von besonderem Interesse, daß bei  $E_\alpha = 3,42, 4,11, 4,7$  und  $4,9$  e-MV, d. h. selbst bei einer Energie von der Größe des Potentialwalles von Bor oder sogar darüber, Resonanzniveaus mit einer Breite von höchstens etwa 50 kV liegen<sup>1)</sup>. Nach den bisherigen Vorstellungen war zu erwarten, daß in der Nähe des Potentialberges die Niveaus stark verwaschen und wenig ausgeprägt sind. Wenn man jedoch nach Bohr<sup>2)</sup> annimmt, daß die Anregungsenergie des beim Stoß entstehenden Zwischenkerns über mehrere Teilchen verteilt wird, kann man auch in der Nähe des Potentialberges und darüber hinaus scharfe Niveaus erwarten, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

Von Wilhelmy<sup>3)</sup> ist für den Prozeß  $N^{14}(n, \alpha) B^{11}$  Resonanzaustritt von  $\alpha$ -Teilchen

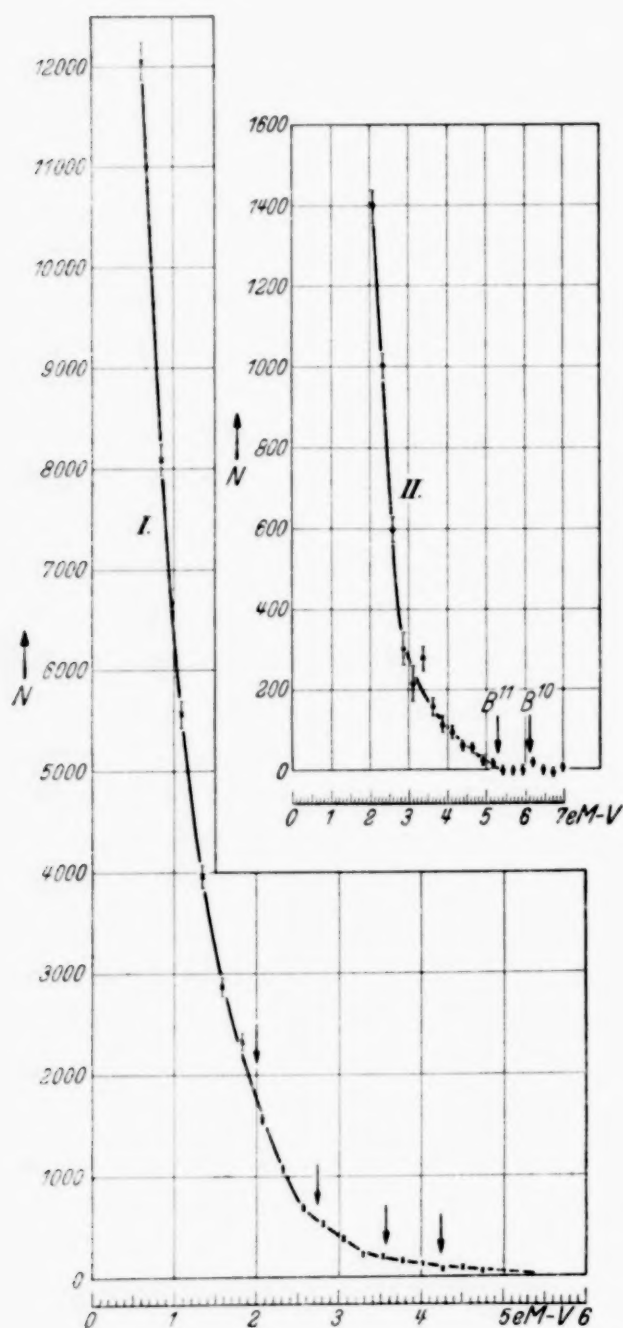


Fig. 3. Energieverteilung der Borneutronen.

<sup>1)</sup> Dieselbe Tatsache geht aus Messungen von E. Fünfer an einer anderen  $(\alpha, n)$ -Reaktion hervor (Vortrag auf dem Physikertag Bad Kreuznach 1937).

— <sup>2)</sup> N. Bohr, Nature **137**, 344, 1936. — <sup>3)</sup> E. Wilhelmy, Naturwissensch. **25**, 173, 1937; ZS. f. Phys. **107**, 769, 1937.



gefunden worden. Die hier untersuchte Umwandlung  $B^{11}(\alpha, n) N^{14}$  ist die genaue Umkehrung der Wilhelmyschen. Man sollte deshalb erwarten, daß bei der hier untersuchten Umwandlung  $\alpha$ -Resonanz eintritt stattfinden würde, und zwar bei den  $\alpha$ -Energiewerten, die man aus den Wilhelmyschen Gruppen unter Berücksichtigung der Schwerpunktsbewegung ausrechnen kann. Den Übergang von den Resonanzenergien beim  $(n, \alpha)$ -Prozeß (ruhender  $N^{14}$ -Kern) zu denen beim  $(\alpha, n)$ -Prozeß (ruhender  $B^{11}$ -Kern) vollzieht man durch eine einfache Transformation. Ist  $E_{\alpha+B}$  die beim  $(n, \alpha)$ -Prozeß gefundene Resonanzenergie des  $\alpha$ -Teilchens + B-Kerns,  $-Q$  die Energietönung dieses Prozesses, so sollte beim  $(\alpha, n)$ -Prozeß die  $\alpha$ -Resonanzenergie  $E_{\alpha}$  auftreten:  $E_{\alpha} = {}^{14}_{11} E_{\alpha+B} - {}^1_{11} Q$ . In Tabelle 1 ist das Ergebnis einer solchen Umrechnung mit den tatsächlich gemessenen Werten verglichen worden<sup>1)</sup>. Die Übereinstimmung ist meist sehr gut. Daraus folgt einmal, daß die entsprechenden vier Resonanzstufen dieser Arbeit zu einer Umwandlung von  $B^{11}$  gehören, und zum anderen, daß die von Wilhelmy beobachteten vier  $\alpha$ -Gruppen sehr wahrscheinlich zum Grundzustand des  $B^{11}$ -Kerns führen. Deutet man in derselben Weise auch die hier gefundenen sehr dicht liegenden Resonanzen bei  $R_{\alpha} = 3,33$  und  $3,51$  cm, so entspricht ihnen in Wilhelmys Kurve ein Gebiet, wo deutliche Anzeichen von unaufgelösten Resonanzen vorhanden sind. Damit ist auch die Zuordnung dieser Gruppen zu  $B^{11}$  einigermaßen wahrscheinlich gemacht. Es ist dies das erste Mal, daß eine resonanzartig verlaufende Umwandlung von beiden Seiten her beobachtet werden konnte.

Fahlenbrach<sup>2)</sup> hat für  $B^{10}(\alpha, n) N^{13}$  durch Beobachtung der Aktivität von  $N^{13}$  eine Resonanzstelle bei  $R_{\alpha} = 3,0$  cm gefunden. Wenn auch Fahlenbrachs Anregungskurve der künstlichen Aktivität viel geringere Auflösung zeigt, als hier erreicht wurde, kann man danach doch annehmen, daß die in dieser Arbeit gefundene Resonanz bei  $R_{\alpha} = 3,0$  cm zu  $B^{10}$  gehört, zumal bei Wilhelmy an der entsprechenden Stelle keine vergleichbare Gruppe liegt. Die hier gefundene Gruppe bei  $R_{\alpha} = 1,8$  cm gehört wahrscheinlich auch zu  $B^{10}$ , denn sie ist bei Wilhelmy nicht vorhanden. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß Miller, Duncanson und May<sup>3)</sup> für  $B^{10}(\alpha, p) C^{13}$  bei  $R_{\alpha} \simeq 2,8$  cm und  $\simeq 1,7$  cm eine Resonanzstelle

<sup>1)</sup> Die in den Naturwissensch. **25**, 173, 1937 von Wilhelmy mitgeteilten Werte haben sich inzwischen geringfügig geändert. Die endgültigen Werte sind  $E_{\alpha+B} = 1,4_2, 2,0_4, 2,5_9, 3,2_1$  e-MV (siehe auch E. Wilhelmy, ZS. f. Phys. **107**, 769, 1937. — <sup>2)</sup> H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **94**, 607, 1935. — <sup>3)</sup> H. Miller, W. E. Duncanson u. A. N. May, Proc. Cambr. **30**, 549, 1934.

gefunden haben. Auch Pollard<sup>1)</sup> fand für die gleiche Umwandlung eine Resonanzstelle bei 1,2 bis 1,7 cm. Hiernach könnten bei  $R_\alpha = 3,0$  cm und  $\sim 1,8$  cm Resonanzen sowohl für Protonen- als auch für Neutronenauslösung eintreten. Im Sinne der Bohrschen Vorstellung würde dies heißen, daß beide Reaktionen über denselben Zwischenkern verlaufen.

Die Energieverteilung der Borneutronen ist von Bonner und Mott-Smith<sup>2)</sup> mit einer Nebelkammer untersucht worden. Die Zahl der von ihnen beobachteten Umwandlungen ist aber für eine verlässliche Statistik viel zu klein. Bonner und Mott-Smith geben als maximale Neutronenenergie 4,2 e-MV an. Die hier gefundene Grenze liegt bei  $5,35 \pm 0,25$  e-MV. Auf Grund der heute angenommenen Massenwerte<sup>3)</sup> berechnet man als Energietönung für den Prozeß  $B^{10}(\alpha, n)$ :  $+1,2 \pm 0,1$  e-MV, für den Prozeß  $B^{11}(\alpha, n)$ :  $+0,4 \pm 0,2$  e-MV. Dann sollten nach bekannten Formeln<sup>4)</sup> die Neutronen von der Umwandlung des  $B^{11}$ -Kerns eine maximale Energie von  $5,3 \pm 0,2$  e-MV haben. Die im Neutronenspektrum sicher auch vorhandenen Neutronen von  $B^{10}(\alpha, n)$  sollten bis  $6,15 \pm 0,1$  e-MV reichen. Innerhalb der erreichten Fehlergrenze konnten keine so schnellen Neutronen nachgewiesen werden, wie Fig. 3, II zeigt. Hiernach ist zu schließen, daß von den beiden Reaktionen  $B^{10}(\alpha, n) N^{13}$  und  $B^{11}(\alpha, n) N^{14}$  die zweite mit überwiegender Häufigkeit auftritt, wie auch schon Bonner und Mott-Smith<sup>2)</sup> aus der geringen Stärke der  $N^{13}$ -Aktivität geschlossen haben.

**5. Zusammenfassung.** Es wird die Anregungsfunktion der Borneutronen mit Po- $\alpha$ -Strahlen gemessen ( $B^{10, 11}(\alpha, n) N^{13, 14}$ ). Sie zeigt Resonanzen bei den acht in Tabelle 1 zusammengestellten  $\alpha$ -Energien. Vier von diesen Resonanzen für  $\alpha$ -Eintritt werden  $B^{11}$  zugeordnet, da sie bei  $\alpha$ -Energien liegen, bei denen Wilhelmy für den umgekehrten Prozeß  $N^{14}(\alpha, n) B^{11}$  Resonanzaustritt von  $\alpha$ -Teilchen gefunden hat. Für zwei weitere Resonanzen ist dieselbe Deutung nicht unwahrscheinlich. Die zwei Resonanzstufen bei  $R_\alpha = 3,0$  und 1,8 cm gehören sehr wahrscheinlich zu  $B^{10}$ . An praktisch denselben Stellen wurde von anderer Seite Resonanz für  $B^{10}(\alpha, p)$  gefunden.

Die beobachteten Resonanzen sind sehr scharf. Ihre Breite beträgt weniger als 100 kV, z. T. weniger als 50 kV. Daß selbst bei einer Energie

<sup>1)</sup> A. F. C. Pollard, Phys. Rev. **45**, 746, 1934. — <sup>2)</sup> T. W. Bonner u. L. M. Mott-Smith, Phys. Rev. **46**, 258, 1934. — <sup>3)</sup> Siehe dazu Literatur bei W. Bothe u. H. Maier-Leibnitz, Naturwissensch. **25**, 25, 1937. — <sup>4)</sup> W. Bothe, ZS. f. Phys. **51**, 613, 1928.

des  $\alpha$ -Teilchens von 4,9 e-MV, d. h. oberhalb des Potentialwalles von Bor, noch scharfe Resonanzen liegen, spricht für die Bohrschen Vorstellungen.

Mit einer He-Druckkammer wurde die Energieverteilung der Bor-neutronen gemessen. Die maximale Energie beträgt  $5,35 \pm 0,25$  e-MV. Es wird gezeigt, daß die Mehrzahl der Borneutronen von  $B^{11}$  stammt. Hieraus und aus der maximalen Energie der Neutronen errechnet sich eine Energietönung von  $+0,4$  e-MV, was mit dem zu erwartenden Wert gut übereinstimmt.

Herrn Prof. Bothe danke ich herzlich für die Aufnahme in seinem Institut, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die dauernde Förderung in deren Verlauf; insbesondere für die Anfertigung der beiden Poloniumpräparate. Herrn Prof. Rau, Darmstadt, bin ich für die Beurlaubung während der Dauer dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Es wurden Apparate der Helmholtz-Gesellschaft mitbenutzt. Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen ist das Helium zu verdanken.

*Heidelberg*, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Oktober 1937.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

## Die Elektronenablösung durch den Aufprall der positiven Ionen auf eine MgO-Kathode einer anomalen Glimmentladung.

Von A. Güntherschulze und Werner Bär.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1937.)

An einer MgO-Kathode (Elektronmetallkathode mit stets vorhandener dünner Oxydschicht) wurde in sämtlichen Edelgasen, sowie  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  die an die Kathode abgegebene Energie  $Q$  in Abhängigkeit vom Kathodenfall zwischen 500 und 2500 Volt kalorimetrisch bestimmt. Die  $Q$ -Kurve ist für He, Ne, Ar,  $H_2$  die gleiche; für die übrigen Gase liegt sie etwas höher. Weiter wird gezeigt, daß diese Kurve zur Berechnung der von einem positiven auf die Kathode aufprallenden Ion abgelösten Elektronenmenge  $\gamma$  dienen kann. Diese Berechnung ergibt, daß  $\gamma$  von dem Wert Null bei etwa 125 bis 360 Volt Kathodenfall an (extrapolierter Wert) streng linear mit dem Kathodenfall ansteigt. Es wird vermutet, daß die Neigung dieser Geraden mit der Ablösearbeit der Elektronen an der betreffenden Kathode zusammenhängt.

Vor längerer Zeit hat der eine von uns mittels einer thermischen Methode untersucht<sup>1)</sup>, welcher Bruchteil der Kathodenfallenergie einer Glimmentladung bei einander dicht gegenüberstehenden Elektroden an die Anode abgegeben wird. Da damals noch angenommen wurde, daß die Kationen durch Stoß den größten Teil ihrer im Kathodenfall erlangten Energie an das Gas abgeben, wurde die Energieabgabe an die Kathode nicht weiter untersucht.

Nachdem wir nun gefunden haben<sup>2)</sup>, daß diese Vermutung nicht zutrifft, vielmehr der von den Kationen an das Gas abgegebene Energiebruchteil ganz erstaunlich gering ist, also praktisch ihre gesamte im Kathodenfall erlangte Energie direkt an die Kathode abgegeben wird, erschien es aussichtsreich, die Energieverhältnisse an der Kathode erneut zu untersuchen.

---

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze, Die Energieverteilung zwischen Anode und Kathode der Glimmentladung. ZS. f. Phys. **37**, 868, 1926. — <sup>2)</sup> A. Güntherschulze u. W. Bär, Die Übertemperatur im Dunkelraum der Glimmentladung. ebenda, zur Zeit im Druck.



### 1. Versuchsanordnung und Untersuchungsmethode.

Das Entladungsgefäß bestand aus einer großen Eisenplatte von 1,2 cm Dicke und 35 cm Durchmesser mit Pumpansatz. Ihre Wärmekapazität betrug etwa  $900 \text{ cal/}^{\circ}\text{C}$ . Ihre Temperatur blieb bei den Versuchen praktisch konstant. Auf sie wurde ein Glasring von 16,6 cm Innendurchmesser, 0,65 cm Wandstärke und 7,5 cm Höhe so aufgesetzt, daß er den Pumpansatz umfaßte. Der Glasring wurde luftdicht mit der Grundplatte dadurch verbunden, daß außen Klebwachs herumgebügelt wurde. Auf den Glasring wurde eine Platte aus Elektronmetall von 1 cm Dicke und 21,3 cm Durchmesser in gleicher Weise aufgesetzt. Auf diese Platte wurde oben ein zweiter Ring von gleichen Abmessungen wie der erste gekittet. In diesen wurden 400 ccm Wasser von Zimmertemperatur eingefüllt.

Fig. 1 zeigt die ganze Anordnung.

Die Elektronmetallplatte diente als Kathode, die Eisenplatte als Anode der Glimentladung. Enthält ein Metall kleiner Ablösearbeit geringe

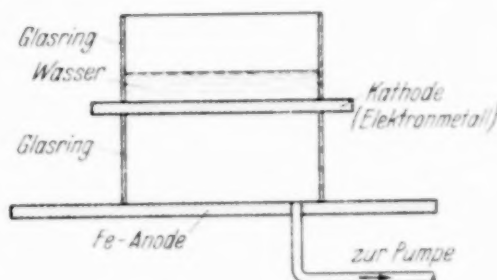


Fig. 1.

Zusätze von Metallen mit großer Ablösearbeit, so hat die Legierung die Ablösearbeit des Grundmetalls. Da dafür gesorgt wurde, daß die Elektronmetallplatte stets mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt war, verhielt sich ihre Oberfläche so, als ob sie aus reinem MgO bestände. Der Entladungsraum hatte keinerlei Totvolumen. Mit dieser Anordnung wurde zunächst untersucht, wie bei einer Stromstärke von 100 mA der Gasdruck und die Dunkelraumdicke mit dem Kathodenfall zusammenhängen.

Zur Messung der an die Kathode abgegebenen Energie wurde ein Meßkolben von  $50 \text{ cm}^3$  Inhalt mit Eiswasser gefüllt, in ein Eis-Wassergemisch getaucht und in ihm hin und her bewegt, so daß das Wasser in ihm genau auf  $0^{\circ}\text{C}$  kam. Der Wasserwert der ganzen oberen, als Kalorimeter dienenden Anordnung: 400 ccm Wasser + Elektronplatte + angrenzende Glasringteile wurde zu 625 ccm oder 2610 Wattsec/ $^{\circ}\text{C}$  ermittelt.

Da sich Wärme leider nicht so gut isolieren läßt, wie elektrische Ladungen, wurde mit sehr geringen Abweichungen der Kalorimetertemperatur von der Raumtemperatur gearbeitet. Vor jeder Messung wurde die Temperatur des Kalorimeterwassers möglichst genau auf die Temperatur des Raumes abgeglichen. Gemessen wurde sie mit einem Beckmann-Thermometer, das Hundertstel Grad abzulesen und noch weniger zu schätzen erlaubte.

Die Messung verlief folgendermaßen.

1. Das zu untersuchende Gas wurde eingelassen und auf den gewünschten Druck eingestellt.
2. Das Kalorimeter wurde abgeglichen.
3. Die Entladung wurde nach einer Stoppuhr eingeschaltet, der Strom auf 100 mA konstant gehalten und das Kalorimeterwasser gerührt.
4. Wenn die Temperatur um etwa  $1^{\circ}\text{C}$  gestiegen war, wurden möglichst schnell die erwähnten 50 cm<sup>3</sup> Wasser von  $6^{\circ}\text{C}$  zu dem Kalorimeterwasser zugeschüttet; die Temperatur sank dadurch um etwa  $2^{\circ}\text{C}$ . Ausgeschaltet wurde möglichst nach solcher Zeit, daß die Temperatur nach dem Ausgleich gerade wieder auf dem Ausgangswert war. Die Einschaltdauer schwankte zwischen 40 und 200 sec.
5. Nach Temperatúrausgleich wurden 50 cm<sup>3</sup> Wasser mit der Pipette wieder abgesogen, so daß das Gefäß für einen neuen Versuch wieder bereit war.

Durch dieses Verfahren wurde nicht nur der störende Wärmeaustausch mit dem Raum auf einen innerhalb der Meßfehlergrenzen liegenden Betrag herabgedrückt, sondern auch der nicht völlig sichere Wasserwert der Anordnung nur zu geringfügigen Korrekturen benutzt. Die Spannung wurde während des Versuchs wiederholt abgelesen und gemittelt. In der Regel reichte das Glimmlicht bis zur Anode, so daß die Spannung mit dem Kathodenfall identisch war, wenn nicht, wurde der Kathodenfall durch Abziehen des Anodenfalles berechnet. Die Anordnung diente vorwiegend zu Messungen bei höheren Kathodenfällen über 1000 Volt. Geringere wurden mit einer Anordnung gleicher Art durchgeführt, deren Glasring nur 2,3 cm hoch war.

An Gasen standen sämtliche fünf Edelgase, sowie  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  zur Verfügung. Die sämtlichen Edelgase wurden von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG., Höllriegelskreuth b. München, geschenkt. Da Kr und Xe nur in geringen Mengen zur Verfügung standen und doch sehr viele Versuche mit ihnen angestellt werden sollten, wurden sie über Silicagel aufbewahrt, das uns von der Firma Gebr. Hermann, Köln-Bayental, zur Verfügung gestellt war. Bei Zimmertemperatur gibt das Gel den größten Teil der gebundenen Gase ab. Will man sie ins Gel zurück haben, so wird der Kolben, in dem es sich befindet, in flüssige Luft getaucht. Da dabei Verunreinigungen in die Gase geraten können, wurden sie vor jeder Versuchsreihe durch eine starke Glimmentladung an einer kleinen Mg-Kathode gereinigt. Sobald diese Kathode zu zerstäuben beginnt, was an einer sehr hell leuchtenden

Grünfärbung der Entladung erkannt wird, kann man sicher sein, daß die Gase rein sind. Beiden genannten Firmen möchten wir auch an dieser Stelle herzlichst danken.

## II. Die Versuche.

a) Fallraumdicke und Gasdruck in Abhängigkeit vom Kathodenfall und einige Folgerungen aus den Messungen. Bei sämtlichen Versuchen war

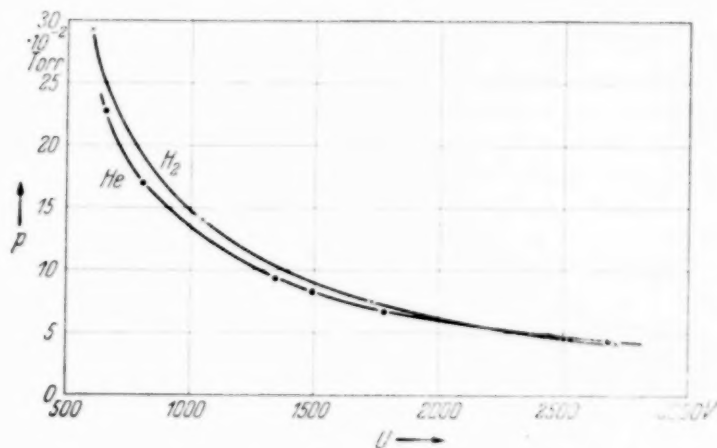


Fig. 2a. Gasdruck  $p$  in Abhängigkeit vom Kathodenfall  $u$  für He,  $H_2$ . Elektronmetallkathode;  $i = 100$  mA.

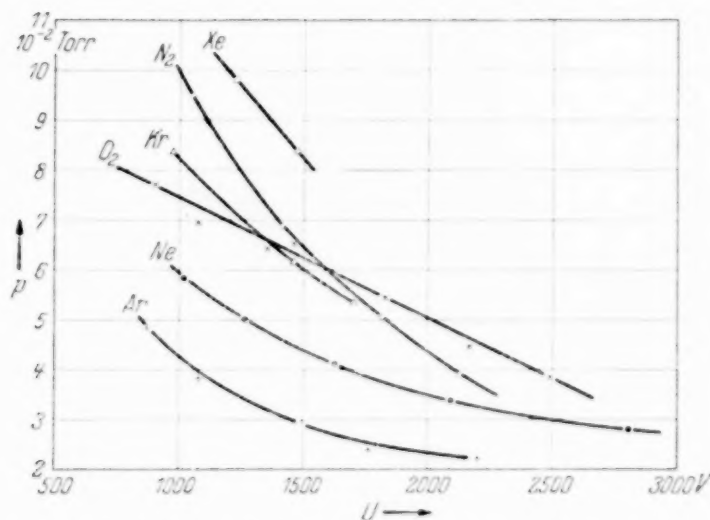


Fig. 2b. Gasdruck  $p$  in Abhängigkeit vom Kathodenfall  $u$  für Ar, Ne, Kr, Xe,  $N_2$ ,  $O_2$ . Elektronmetallkathode;  $i = 100$  mA.

die Stromstärke 100 mA. Fig. 2, 2a und 2b zeigen, wie bei dieser Stromstärke Kathodenfall und Gasdruck zusammenhängen. Fig. 3, 3a und 3b geben die optischen Dunkelraumdicken in Abhängigkeit vom Kathodenfall an. Aus beiden Kurvengruppen wurde berechnet, wie viele gaskinetische freie Weglängen auf den Dunkelraum kommen. Die freien Weglängen

wurden aus den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen, auf 20° C und den betreffenden Druck umgerechnet und mit  $\sqrt{2}$  multipliziert, da es sich um schnelle Ionen handelt.

Diese Berechnung der gaskinetischen Molekülweglängen für Ionen hat lediglich den Zweck, eine überschlägliche Anschauung der Zahl der Zu-

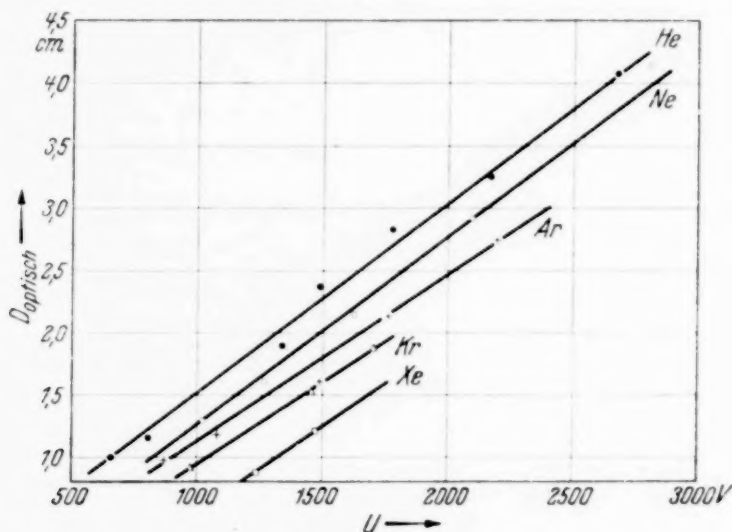


Fig. 3a. Optische Dunkelraumdicke  $D_{\text{opt}}$  in Abhängigkeit vom Kathodenfall  $U$  für He, Ne, Ar, Kr, Xe. Elektronmetallkathode;  $i = 100$  mA.

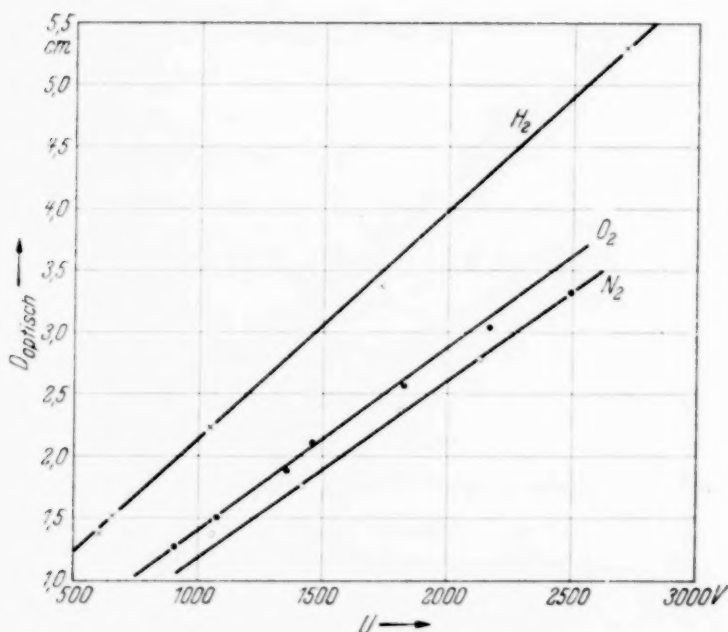


Fig. 3b. Optische Dunkelraumdicke  $D_{\text{opt}}$  in Abhängigkeit vom Kathodenfall  $U$  für  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ . Elektronmetallkathode;  $i = 100$  mA.

sammenstöße im Dunkelraum zu vermitteln. Die Ergebnisse finden sich in Fig. 4a und 4b. Eine Division der Werte durch 4 ergibt die gaskinetischen freien Weglängen der Elektronen.



Ferner wurde aus der Abb. 45 der Gasentladungstabellen von Knoll, Ollendorf und Rompe in der folgenden Tabelle 1 für 1000 und 2000 Volt Elektronenenergie die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung pro Stoß mit Hilfe der oben erwähnten gaskinetischen freien Weglängen ermittelt. Bei

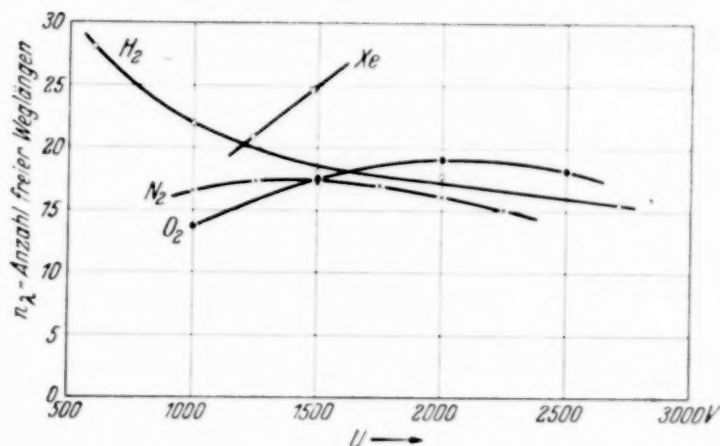


Fig. 4a. Anzahl  $n_k$  der bei  $i = 100$  mA auf den Dunkelraum kommenden freien Ionenweglängen in Abhängigkeit vom Kathodenfall für  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , Xe. Elektronmetallkathode.

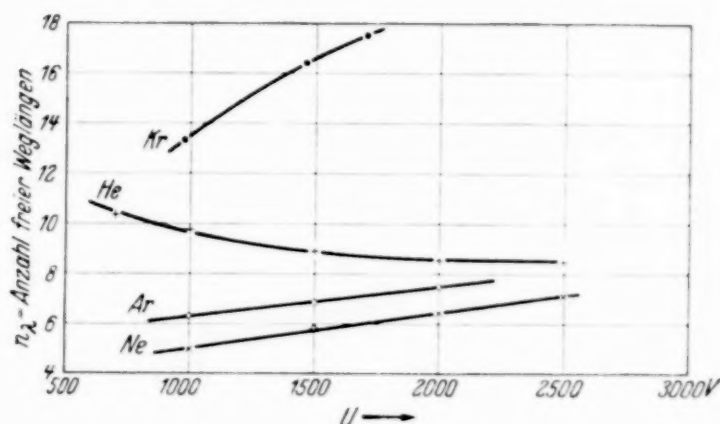


Fig. 4b. Anzahl  $n_k$  der bei  $i = 100$  mA auf den Dunkelraum kommenden freien Ionenweglängen in Abhängigkeit vom Kathodenfall  $u$  in He, Ne, Ar, Kr.

der Anwendung dieser so errechneten Werte auf die Erscheinungen im Dunkelraum fällt die freie Weglänge wieder heraus. Sie dient nur als anschauliche Zwischengröße.

Tabelle 1. Wahrscheinlichkeit der Ionisierung pro Elektronenstoß bei den angegebenen Spannungen.

| Gas | 1000 Volt            | 2000 Volt            | Gas   | 1000 Volt            | 2000 Volt           |
|-----|----------------------|----------------------|-------|----------------------|---------------------|
| He  | $1,05 \cdot 10^{-2}$ | $0,49 \cdot 10^{-2}$ | $N_2$ | $2,80 \cdot 10^{-2}$ | $1,8 \cdot 10^{-2}$ |
| Ne  | 2,05                 | 1,07                 | $O_2$ | 3,02                 | 1,9                 |
| Ar  | 2,60                 | 1,5                  | $H_2$ | 1,15                 | 0,66                |

Werden nun beispielsweise die Verhältnisse in Ar betrachtet, so folgt aus Fig. 4b, daß bei

|           |                    |     |                           |
|-----------|--------------------|-----|---------------------------|
| 1000 Volt | 6,5 Ionenweglängen | und | 1,65 Elektronenweglängen, |
| 2000 Volt | 7,5                | „   | 1,9 „                     |

auf den Dunkelraum entfallen. Daraus ergibt sich mit Hilfe von Tabelle 1, daß bei

|           |        |
|-----------|--------|
| 1000 Volt | 4,2 %, |
| 2000 „    | 2,9 %  |

aller den Dunkelraum durchfliegenden Elektronen in ihm ein Ionenpaar bilden. Ferner wird weiter unten gezeigt werden, daß bei

|           |                     |       |                              |
|-----------|---------------------|-------|------------------------------|
| 1000 Volt | der Elektronenstrom | 122 % | des Stromes positiver Ionen, |
| 2000 „    | „                   | 242 % | „ „ „ „                      |

beträgt.

Also wird die Zahl der positiven Ionen im Fallraum bei

|           |    |        |
|-----------|----|--------|
| 1000 Volt | um | 5,1 %, |
| 2000 „    | „  | 7,6 %  |

vergrößert.

Wird nun noch berücksichtigt, daß die Spannung im Fallraum mit dem Quadrat des Abstandes von der Glimmkante, also anfänglich nur langsam ansteigt, so daß ein etwa in dem ersten der Glimmkante angrenzenden Viertel des Fallraumes erzeugtes positives Ion sich bei seiner Ankunft an der Kathode energetisch nur wenig von einem aus dem Glimmlicht selbst stammenden unterscheidet, so ergibt sich: Vor einer Mg-Kathode kann bei einigermaßen anomalem Kathodenfall die Ionenvermehrung im Dunkelraum vernachlässigt werden. Die auf die Kathode aufprallenden Kationen stammen praktisch sämtlich aus dem Glimmlicht.

Da die Energieabgabe an das Gas im Fallraum vollkommen vernachlässigt werden kann, folgt weiter: Die an die Kathode abgegebene Energie ergibt sich durch Multiplikation der Stromstärke der aufprallenden positiven Ionen mit dem gesamten Kathodenfall, oder rückwärts: Die Stromstärke der auf die Kathode aufprallenden Kationen ergibt sich durch Division der an sie abgegebenen Energie durch den Kathodenfall.

Damit soll natürlich durchaus nicht gesagt sein, daß sämtliche auf die Kathode aufprallenden positiven Ionen die volle Kathodenfallenergie haben. Es werden vielmehr auch positive Ionen aller möglichen kleineren Energien an die Kathode kommen. Aber aus den obigen Überlegungen folgt, daß

der jedem dieser Ionen an der gesamten Kathodenfallenergie folgende Betrag in Form von Aufprallenergien ungeladener Atome auf die Kathode übertragen wird, die entweder durch Umladungsvorgänge oder durch Stoß Energie ohne Ladung erhalten haben, wobei die Tatsache, daß trotz derartiger Stöße keine merkliche Energie an das Gas abgegeben wird, zum Teil aus dem von Iris Runge berechneten Effekt<sup>1)</sup>, zum Teil durch Umladungsvorgänge erklärt werden kann. Da nun in dem gewählten Beispiel das gleiche in erhöhtem Maße für den Elektronenstrom gilt, d. h. da auch die Zahl der Elektronen im Dunkelraum praktisch nicht wächst, also alle Elektronen den gesamten Kathodenfall durchlaufen und dabei praktisch die gesamte Kathodenfallenergie  $i_{el} \cdot u$  aufnehmen und an die Anode abgeben, gilt, wenn  $Q$  die in der Sekunde an die Kathode abgegebene Energie und  $u \cdot i$  die gesamte Energie, beide in Watt, sind:

Im Dunkelraum ist  $\frac{Q}{u \cdot i}$  der Kationenstrom,  $\frac{ui - Q}{u \cdot i}$  der Elektronenstrom und ihr Quotient  $\frac{ui - Q}{ui} : \frac{Q}{ui} = \frac{ui - Q}{Q} = \gamma$  die Zahl der von einem Kation von der Kathode abgelösten Elektronen, wobei das Kation die gesamte Kathodenfallenergie entweder persönlich oder zum Teil durch seine von ihm mit einem Bruchteil der Energie versehenen verbündeten Atome auf die Kathode überträgt.

Werden die gleichen Überlegungen bei den anderen Gasen angestellt, so zeigt sich nach Fig. 4, daß die Ionen- und Elektronenvermehrung im Fallraum bei Ne noch etwas kleiner, bei He ein wenig größer ist, als bei Ar. D. h., die gezogenen Schlüsse gelten für diese drei Gase ohne weiteres. Die größte Anzahl freier Weglängen im Dunkelraum hat Wasserstoff. Wird für diesen die Rechnung durchgeführt, so ergibt sich bei 1000 Volt eine Vermehrung der positiven Ionen um 9,3%, der Elektronen um 7,6% und etwas kleinere Werte bei 2000 Volt; d. h. selbst hier sind bei Berücksichtigung des Spannungsverlaufs im Fallraum die obigen Feststellungen noch annähernd richtig.

b) *Die Wärmeabgabe an die Kathode.* Fig. 5 enthält die an die Kathode abgegebene Wärmemenge in Wattsekunden in Abhängigkeit vom Kathodenfall für He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>; Fig. 6 für Kr, Xe, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>.

Fig. 5 zeigt das verblüffende Ergebnis, daß die bei gleichem Kathodenfall von der Kathode aufgenommene Energie für die sämtlichen Gase He,

<sup>1)</sup> I. Runge, Der Energietransport im Dunkelraum der Glimmentladung, ZS. f. Phys. **61**, 174, 1930.

Ne, Ar,  $H_2$  gleich ist. Wir sind uns bewußt, wie leicht jemand, der erst eine Theorie aufstellt und dann Messungen macht, völlig unbewußt zugunsten der Theorie mißt. Wir legen deshalb Wert auf die Feststellung, daß wir

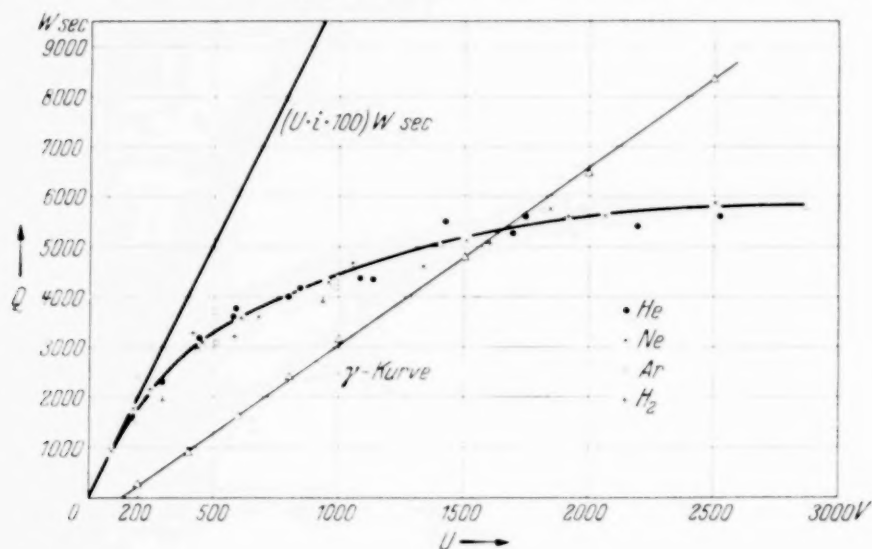


Fig. 5. An die Kathode abgegebene Energie  $Q$  in Abhängigkeit vom Kathodenfall  $u$  für He, Ne, Ar,  $H_2$ .

Elektronmetallkathode (MgO-Schicht wirksames Kathodenmaterial!).

$Q$  stets bezogen auf  $i = 100$  mA,  $t = 100$  sec.

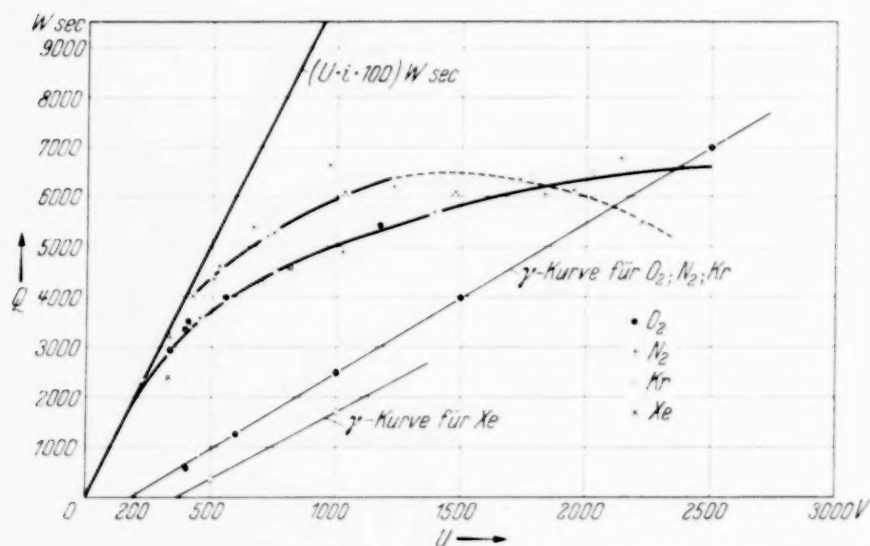


Fig. 6. An die Kathode abgegebene Energie  $Q$  in Abhängigkeit vom Kathodenfall  $u$  für  $O_2$ ,  $N_2$ , Kr, Xe.

Elektronmetallkathode (wirksames Kathodenmaterial: MgO-Schicht).

$Q$  stets bezogen auf  $i = 100$  mA,  $t = 100$  sec.

die Kurve der Fig. 5 mit Hilfe der Mittelbildung nahe zusammenliegender Punkte gezogen haben, ehe wir irgendeine Theorie dieser Kurve aufstellten. Die Betrachtung der Kurve führte dann anfänglich zu der Vermutung, daß sie oberhalb von 500 Volt durch die Beziehung  $Q = c \sqrt[3]{u}$  darstellbar sei.



Es zeigte sich jedoch, daß die Abweichungen, wenn sie auch nicht groß waren, doch deutlich über die Versuchsfehler hinausgingen, und die Gleichung der Kurve Zwang antat.

Dann wurden die im vorstehenden Abschnitt mitgeteilten Überlegungen angestellt und die Größe

$$\gamma = \frac{u \cdot i - Q}{Q},$$

d. h. die von einem Kation mit Hilfe der gesamten Kathodenfallenergie abgelöste Elektronenmenge berechnet. Zu unserem Erstaunen ergab sich so genau eine Gerade, wie bei der Versuchsgenauigkeit nur irgend erwartet werden konnte. Die Gerade konnte ein nur für die Gase He, Ne, Ar, H<sub>2</sub> geltender Zufall sein. Ein Blick auf die Fig. 6 lehrt jedoch, daß auch bei den anderen Gasen, deren  $Q$ -Kurve höher liegt,  $\gamma = f(u)$  ebenso genau eine Gerade ist.

Die Geraden gehen nicht durch den Nullpunkt, sondern schneiden die Abszissenachse bei  $u_0 = 125 - 360$  Volt. Auch hierfür läßt sich eine Erklärung finden: Bekanntlich können an der Kathode nicht nur durch Stoß Elektronen abgelöst werden, sondern zweitens dadurch, daß die Ionisierungsenergie des ankommenden Kations mehr als das Doppelte der Ablöscarbeit ist. Diese Bedingung war bei sämtlichen Gasen erfüllt. Drittens durch genügend kurzwelliges Licht. Auch dieses dürfte im Fallraum entstehen, wenn auch die von ihm abgelöste Elektronenmenge weit hinter der durch die anderen Prozesse abgelösten zurückbleibt. Daß bei  $u_0$  kein Stoß mehr wirksam ist, würde also bedeuten, daß bei dieser Spannung die beiden anderen Vorgänge genügen.

Wir möchten jedoch hervorheben, daß unsere bisherigen Messungen durchaus nicht genügen, um die gefundene Gerade für  $\gamma$  bis zum normalen Kathodenfall hinab sicherzustellen. Bei Annäherung an den normalen Kathodenfall nimmt die Zahl der freien Weglängen im Dunkelraum stark zu, die Energieabgabe an das Gas wird besonders im Glimmlicht größer. Wenn die Anode nicht sehr nahe an die Kathode herangebracht wird, tritt ein Anodenfall auf. Das alles macht die Versuche beim normalen Kathodenfall selbst ebenso unsicher wie schwierig. Die Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse muß besonderen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die Tatsache, daß  $\gamma$  eine lineare Funktion der Aufprallenergie ist, rechtfertigt es, rückwärts den Wert auf die dem vollen Kathodenfall entsprechende Aufprallenergie zu beziehen. Denn in diesem Falle ist es gleichgültig, ob die Energie in Form eines Stoßes mit der gesamten Energie oder

beispielsweise zweier Stöße, eines Kations und eines Atoms, je mit der halben Energie auf die Kathode übertragen wird. Wäre der Zusammenhang nicht linear, so würde eine wohl kaum durchführbare Analyse der Stoßenergieverteilung erforderlich sein.

Die Verhältnisse liegen also denkbar einfach. Die von einer MgO-Kathode abgelöste Elektronenmenge ist eine lineare Funktion der Aufprallenergie und diese Aufprallenergie ist für die vier Gase He, Ne, Ar, H<sub>2</sub> von der Gasart unabhängig. Es ist bekannt, daß der normale Kathodenfall der Ablöscarbeit der Kathode proportional ist. Es ist reizvoll, in Weiterführung dieses Gedankens zu prüfen, ob vielleicht die Neigung  $\operatorname{tg} \varphi$  der Geraden  $\gamma = (u - u_0) \operatorname{tg} \varphi$  durch die Ablöscarbeit bestimmt ist. Daß die Ablöscarbeit der Metalle von ihrer Gasbildung abhängt, ist ebenfalls bekannt. Es läge dann nahe zu folgern: daß die Gase O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Kr, Xe eine andere Gerade haben, rührt daher, daß die mit ihnen beladene Kathode eine andere Ablöscarbeit hat. Mindestens liegt sehr nahe, daß die Ablöscarbeit einer MgO-Oberfläche für H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Beladung verschieden ist. Diese Vermutungen werden in einer weiteren Arbeit geprüft werden.

## Zeeman-Effekt von Hyperfeinstrukturkomponenten.

Von **Ebbe Rasmussen** in Kopenhagen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1937.)

Es wurden Zeeman-Effekt-Untersuchungen der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cd I-Linie  $\lambda$  4678 in einem Feld von 500 Orsted angestellt und dadurch eine Bestätigung der Theorie von Goudsmit gefunden.

Bekanntlich hat man öfters bei Hyperfeinstrukturuntersuchungen Zeeman-Aufnahmen angestellt, um das mechanische Kernmoment zu bestimmen, wie z. B. in der Wismutarbeit von Goudsmit und Back<sup>1)</sup> oder in einer Untersuchung über Rubidium von Kopfermann und Krüger<sup>2)</sup>. Bei diesen Untersuchungen wurde mit so starken Magnetfeldern gearbeitet, daß ein vollständiger Paschen-Back-Effekt vorhanden war, wodurch ein gewöhnlicher anomaler Zeeman-Effekt entstand, dessen Komponenten eine Feinstruktur mit je  $2I + 1$  Komponenten zeigten. Während dieser Fall, den man als Hyperfeinstruktur der Zeeman-Effekt-Komponenten bezeichnen kann, sowohl theoretisch als auch experimentell gut untersucht ist, ist der umgekehrte Fall: Zeeman-Effekt der Hyperfeinstrukturkomponenten, jedenfalls experimentell, sehr wenig bekannt. In diesem Falle muß mit so kleinen Feldstärken gearbeitet werden, daß ihre Wirkung klein gegen die  $(I, J)$ -Koppelung ist und infolgedessen die Zeeman-Aufspaltungen klein gegen die Hyperfeinstrukturaufspaltungen sind. Theoretisch hat Goudsmit<sup>3)</sup> gezeigt, daß jeder Hyperfeinstrukturterm in  $2F + 1$  Termkomponenten aufspalten muß, deren Abstand durch  $g(F)$ -Werte bestimmt ist, die sich aus der folgenden Formel berechnen lassen:

$$g(F) = g(J) \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}.$$

Die Polarisationsverhältnisse lassen sich aus den Auswahlregeln finden, indem die Übergänge  $\Delta m = 0$   $\pi$ -Komponenten und die Übergänge  $\Delta m = \pm 1$   $\sigma$ -Komponenten geben. Nach der Theorie wird dann das Aufspaltungsbild jeder Hyperfeinstrukturkomponente analog zu den gewöhn-

<sup>1)</sup> E. Back u. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **47**, 174, 1928. — <sup>2)</sup> H. Kopfermann u. H. Krüger, ebenda **102**, 527, 1936. — <sup>3)</sup> L. Pauling u. S. Goudsmit, Structure of Line Spectra, S. 219, 1930; siehe auch H. E. White, Introduction to Atomic Spectra, S. 373, 1935.

lichen anomalen Aufspaltungsbildern; einzelner Multiplett-komponenten, nur mit etwas verschiedenen  $g$ -Faktoren.

Experimentell ist dieser Effekt sehr schwierig zu verfolgen, da die meisten Hyperfeinstrukturen entweder zu klein oder zu kompliziert sind, weshalb man mit so kleinen Feldern arbeiten muß, daß die spektrale Auflösung nicht mehr ausreicht. Um die Theorie dieses Effektes zu prüfen, wurde versucht, Zeeman-Effekt-Aufnahmen mit möglichst kleinen Feldstärken und möglichst großen Auflösungsvermögen zu machen, und zwar von der Cd I-Linie  $\lambda = 4678 \text{ \AA}$   $5s5p\ ^3P_0 - 5s6s\ ^3S_1$ , deren Hyperfeinstruktur für diesen Zweck besonders geeignet scheint. Nach der Analyse von Schüler und Bruck<sup>1)</sup> ist die Struktur dieser Linie so zu deuten, daß die Hauptkomponente von den geraden Isotopen rührt, während für die beiden schwächeren Komponenten die Wirkung eines Kernspins  $I = 1/2$  der ungeraden Isotopen verantwortlich ist. Da der  $^3P_0$ -Term keine Aufspaltung besitzen kann, ist die beobachtete Linienaufspaltung gleich der Term-aufspaltung des  $^3S_1$ -Terms.

In Fig. 1 sind Termschemata und Strukturbilder der Linie  $\lambda 4678$  aufgetragen, sowohl ohne als mit einem Magnetfeld von 500 Orsted. Die gestrichelten Linien bezeichnen die Übergänge für die geraden Isotopen. Die Termintervalle sind mit den  $g(F)$ -Werten berechnet, die man aus der obengenannten Formel findet. Für den  $^3S_1$ -Term findet man  $g(1/2) = 8/3$  und  $g(3/2) = 4/3$  und für den  $^3P_0$ -Term  $g(1/2) = 0$ . Für den  $^3S_1$ -Term der geraden Isotopen ist  $g(J) = 2$ . Man sieht, daß die beiden Hyperfeinstrukturkomponenten  $+0.257$  und  $-0.138 \text{ cm}^{-1}$  in vier bzw. sechs Zeeman-Komponenten aufgespalten werden; da aber der untere Term nicht aufspaltet, fallen die  $\pi$ -Komponenten immer mit einer  $\sigma$ -Komponente zusammen, wodurch also nur zwei bzw. vier Zeeman-Komponenten zum Vorschein kommen. Für die Hauptkomponente wird man ein gewöhnliches anomales Zeeman-Triplett mit doppelter Aufspaltung erwarten. Die relativen Intensitäten der Zeeman-Komponenten lassen sich aus den theoretischen Formeln berechnen; sie werden übrigens identisch mit den Intensitätsverhältnissen der Komponenten des anomalen Zeeman-Effektes für Alkalidublette, wie aus den angeschriebenen Zahlenwerten hervorgeht. Die unter dem Termschema angeführten Zahlen sind die zu erwartenden Intervalle in Tausendstel Wellenzahlen.

Für die Aufnahmen wurde eine mit flüssiger Luft gekühlte Schüler-Kathode benutzt, die mit 250 Volt Klemmspannung und 10 mA betrieben

<sup>1)</sup> H. Schüler u. H. Bruck, ZS. f. Phys. **56**, 291, 1929.



wurde. Das transversal zur Beobachtungsrichtung angebrachte Magnetfeld von etwa 500 Orsted wurde von einem Elektromagneten mit 10 cm Polabstand geliefert. Als Spektralapparat diente ein Fabry-Perot-Etalon mit stark versilberten Platten und mit dem Plattenabstand 9 mm, der gerade noch erlaubte, Aufnahmen im Magnetfeld ohne Überlagerung zu bekommen mit dem nötigen Auflösungsvermögen von 700000. Ein Dreiprismen-Glasspektrograph von Steinheil diente als Vorzerleger. Wegen

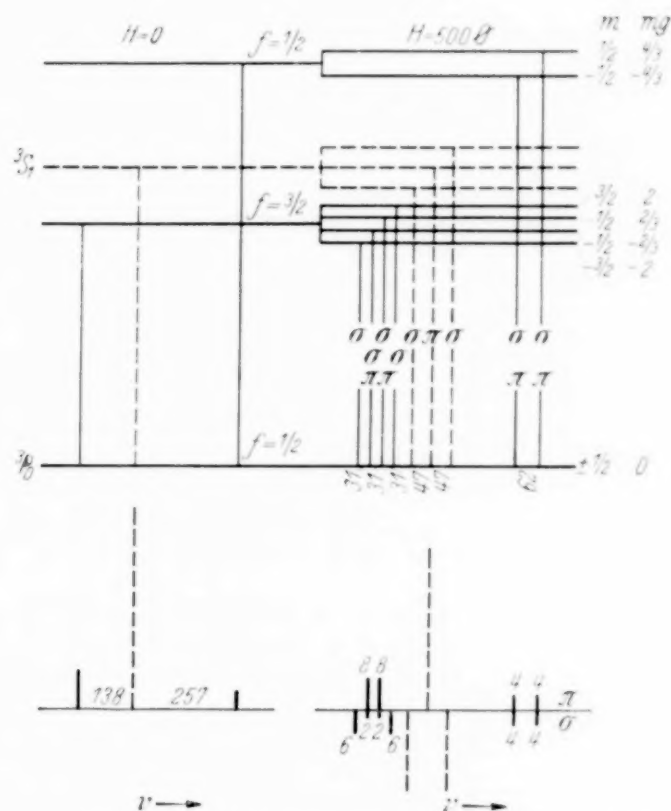


Fig. 1. Termschema und Strukturbild der Cd-Linie  $\lambda$  4678 ohne und mit Magnetfeld.

der starken Versilberung mußte 2 bis 4 Stunden belichtet werden. Um auch getrennte Aufnahmen von den  $\pi$ - und  $\sigma$ -Komponenten zu machen, wurde eine Polaroidscheibe unmittelbar vor der Lichtquelle angebracht.

Fig. 2 zeigt die Aufnahmen in achtfacher Vergrößerung; *a* wurde ohne und *b* mit Magnetfeld, aber beide ohne Analysator aufgenommen; *c* zeigt die  $\pi$ -Komponenten und *d* die  $\sigma$ -Komponenten. Man sieht deutlich die vierfache bzw. zweifache Aufspaltung der beiden Hyperfeinstrukturkomponenten mit den theoretisch zu erwartenden Polarisationsverhältnissen. Die Vermessung der Strukturen ergab für die Intervalle der vierfachen Linie  $0,031 \text{ cm}^{-1}$  und für die zweifache Linie  $0,060 \text{ cm}^{-1}$ , während die Zentralkomponente mit den Intervallen  $0,048 \text{ cm}^{-1}$  aufspaltete. Inner-

halb der Meßgenauigkeit stimmen diese Werte mit den theoretisch berechneten überein, d. h. daß die theoretischen  $g$ -Werte experimentell bestätigt worden sind. Auch für die Intensitätsverhältnisse zwischen den einzelnen Zeeman-Komponenten zeigen die Aufnahmen  $c$  und  $d$  Übereinstimmung mit den in der Fig. 1 angegebenen theoretischen Intensitäten. Dagegen kann die Aufnahme  $b$  nicht zu Intensitätsbetrachtungen benutzt werden, da der Vorzerleger wegen der vielen reflektierenden Prismenflächen die

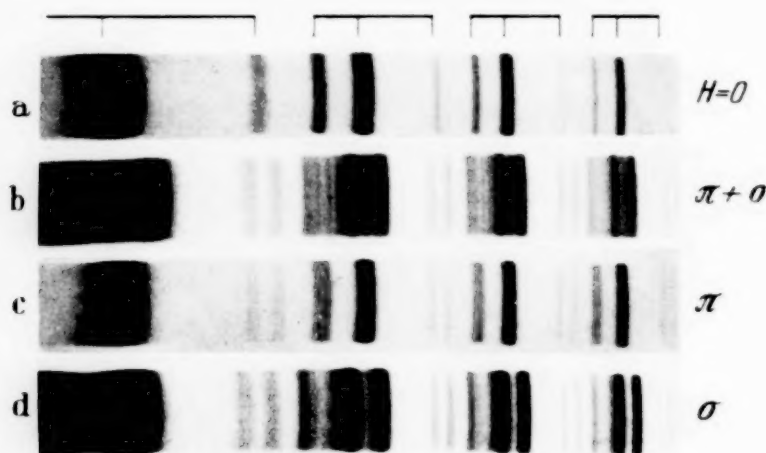


Fig. 2. Zeeman-Effekt der Cd-Linie  $\lambda$  4678 mit  $H = 500$  oersted und 9 mm Etalon aufgenommen.

$\pi$ -Komponenten merkbar schwächt. Für die Aufnahmen mit Analysator spielt das natürlich keine Rolle, bloß mußte die  $\pi$ -Aufnahme bedeutend länger belichtet werden als die  $\sigma$ -Aufnahme.

Es sei noch erwähnt, daß die Cd-Linie  $\lambda$  4678 und ihre Satelliten auch früher in schwachen Magnetfeldern von Wali-Mohammad<sup>1)</sup> untersucht worden sind. Seine Resultate stimmen indessen nicht gut mit den hier beschriebenen überein, indem er einerseits nicht alle Komponenten gefunden und andererseits auch überzählige Komponenten gesehen hat, was wohl teils durch mangelhafte Linienschärfe, teils durch Geister vom Interferenzspektroskop zu erklären ist. Außerdem hat Sato<sup>2)</sup> neuerdings interessante Untersuchungen über Zeeman-Effekt von Cd I-Linien in inhomogenen Magnetfeldern gemacht und den Verlauf der Zeeman-Komponenten mit wachsender Feldstärke verfolgt. Für die kleinsten Felder reichte das Auflösungsvermögen seiner Apparatur jedoch nicht aus, um alle Komponenten zu trennen.

<sup>1)</sup> Ch. Wali-Mohammad, Ann. d. Phys. **39**, 225, 1912. — <sup>2)</sup> S. Sato, Scien. Rep. Tohoku Imp. Univ. **25**, 686, 1936.

Im Gegensatz zu diesen Arbeiten wurde hier darauf verzichtet, die anderen Cd-Linien  $\lambda$  4800 und 5086 auf Zeeman-Effekt zu untersuchen, da diese zu viele Komponenten besitzen, um völlig auflösbare Zeeman-Effekte zu liefern. Die mitgeteilten Ergebnisse der Linie  $\lambda$  4678 genügen ja auch als Beweis für die Richtigkeit der Theorie von Goudsmit für Zeeman-Effekt einzelner Hyperfeinstrukturkomponenten in sehr kleinen Feldern. Außerdem unterstützen die Resultate die von Schüler und Bruck gemachte fundamentale Annahme, daß bei Hyperfeinstrukturen von Elementen mit sowohl geraden als ungeraden Isotopen nur die letzten zu Kernspinaufspaltungen Anlaß geben können, während die geraden Isotopen niemals mehr als je eine Komponente liefern können.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Institut für theoretische Physik der Universität Kopenhagen ausgeführt. Für sein förderndes Interesse danke ich Herrn Prof. N. Bohr herzlichst. Ebenso danke ich Herrn E. Madsen für gute Hilfe bei den Aufnahmen.

## Zur Theorie des Ferromagnetismus. I.

Von **Lothar Oertel** in Breslau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1937.)

Eine Arbeit von Ludloff, die sich mit der Interpolation der nur bei tiefen Temperaturen gültigen Blochschen und der für hohe Temperaturen gültigen Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus befaßt, wird in Abschnitt 1 für den Fall mehrerer Valenzelektronen pro Atom dargestellt. In Abschnitt 2 wird aber gezeigt, daß der besondere von Ludloff gewählte Ansatz die Temperatur- und Feldabhängigkeit unterhalb der Curie-Punkte *nicht* richtig wiedergibt. Deshalb wird in Abschnitt 3 eine etwas abgeänderte Interpolation angegeben, die zu befriedigenden Ergebnissen führt.

### *1. Ferromagnetismus auf Grund der Vorstellung eines van der Waalsschen Spingases.*

Für ein Valenzelektron pro Atom hat Ludloff<sup>1)</sup> versucht, eine Interpolation zwischen der Blochschen<sup>2)</sup> und der Heisenbergschen<sup>3)</sup> Theorie des Ferromagnetismus dadurch zu gewinnen, daß er die nur für tiefe Temperaturen gültige Vorstellung eines idealen Spingases, das der Bose-Statistik genügt<sup>4)</sup>, ersetzt durch die eines van der Waalsschen Gases. Auf diese Weise erhält er für hohe Temperaturen ein Curie-Weissches Gesetz, das mit dem aus der Heisenbergschen Schwerpunktmethode gewonnenen in Übereinstimmung gebracht werden kann. Der ferromagnetische Curie-Punkt liegt tiefer als der paramagnetische, wobei für ein Valenzelektron die Differenz größenordnungsmäßig mit den von Forrer gemessenen Werten übereinstimmt.

In der erwähnten Arbeit hat Ludloff bereits den Weg gewiesen, wie man bei einer Verallgemeinerung auf mehrere Valenzelektronen pro Atom vorzugehen hat. Ersetzt man in Gleichung (27), § 5 seiner Arbeit die Summen durch Integrale, so erhält die freie Energie folgende Gestalt:

$$F = \frac{1}{2} k T N z \left\{ f(\varepsilon, \gamma_1, T) + f(-\varepsilon, \gamma_2, T) - \frac{4 \mu H}{k T} \cdot \varepsilon \right\}, \quad (1)$$

wobei:

$$f(\varepsilon, \gamma, T) = \frac{1}{z} (1 - b(\frac{1}{2} + \varepsilon))$$

$$+ \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \log \left( 1 - e^{-\gamma - \frac{4 \mu}{T} (\sin^2 \xi + \sin^2 \eta + \sin^2 \zeta) (1 - c(\frac{1}{2} + \varepsilon))} \right) d\xi d\eta d\zeta - \gamma (\frac{1}{2} + \varepsilon).$$

<sup>1)</sup> H. Ludloff, ZS. f. Phys. **91**, 742, 1935. — <sup>2)</sup> F. Bloch, ebenda **61**, 206, 1929. — <sup>3)</sup> W. Heisenberg, ebenda **49**, 619, 1928. — <sup>4)</sup> R. Becker, Theorie der Elektrizität, Bd. II, 1933.



Hierin bedeuten in Übereinstimmung mit Ludloff:

$N = G^3$  die Gesamtzahl der Atome mit je  $z$  Valenzelektronen,  $\mu$  das Bohrsche Magneton,  $H$  das *rechtsgerichtete* Magnetfeld,  $I$  das Austauschintegral,  $r$  Gesamtzahl der Rechtsspins,  $\gamma, \gamma_1, \gamma_2$  Parameter der Bose-Statistik,  $b, c$  die verfügbaren „van der Waals“-Konstanten des Spingases,

$$\xi = \frac{\pi k}{G}; \quad \eta = \frac{\pi l}{G}; \quad \zeta = \frac{\pi m}{G}$$

sind Komponenten des Ausbreitungsvektors einer Spinwelle.  $\varepsilon, \Theta$  gehen hervor aus

$$r = Nz \left( \frac{1}{2} + \varepsilon \right); \quad \Theta = \frac{Jz}{k}.$$

Die Energiewerte im Exponenten hat Møller (ZS. f. Phys. **82**, 559, 1933) durch Abbrechen einer Taylor-Entwicklung als proportional  $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$  gefunden. Bricht man sie nicht ab, so sieht man, daß der hier gebrachte Ausdruck  $\sin^2 \xi + \sin^2 \eta + \sin^2 \zeta$  in Reihenform entsteht. Davon wird auch in Teil II Gebrauch gemacht.

Es bestehen drei Bedingungsgleichungen:

$$\frac{\partial F}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \gamma_1} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \gamma_2} = 0 \quad (2)$$

oder

$$\frac{\partial f(\varepsilon, \gamma_1, T)}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial f(-\varepsilon, \gamma_2, T)}{\partial (-\varepsilon)} - \frac{4\mu H}{kT} = 0 \quad (2a)$$

und

$$\frac{\partial f(\varepsilon, \gamma_1, T)}{\partial \gamma_1} = 0; \quad \frac{\partial f(-\varepsilon, \gamma_2, T)}{\partial \gamma_2} = 0. \quad (2b)$$

(2a) und (2b) sind drei Gleichungen für die fünf Variablen  $r, \gamma_1, \gamma_2, T$  und  $H$ , aus denen durch Elimination von  $\gamma_1, \gamma_2$  die Größe  $r$  in Funktion von  $H$  und  $T$  gewonnen werden kann.

Z. B. können wir das für hohe Temperaturen gültige Curie-Weiss'sche Gesetz der Suszeptibilität ableiten. Wir setzen (mit Rücksicht auf den ferromagnetischen Bereich)

$$\chi = \left( \frac{\partial J}{\partial H} \right)_{H=0}$$

Da die Magnetisierung  $J = (Nz - 2r)\mu = 2\varepsilon\mu Nz$  ist, so ist dies gleichbedeutend mit:

$$\chi = 2Nz \cdot \mu \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial H} \right)_{H=0} \quad (3)$$

In diesem Temperaturbereich ist  $\varepsilon = 0$ ,  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_0$ , wenn  $H = 0$  ist. Differenziert man alle drei Bedingungsgleichungen total nach  $H$ , so kann

man aus ihnen  $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial H}\right)_{\substack{H=0 \\ \varepsilon=0}}$  ausrechnen, und findet:

$$\chi = \frac{4 N z \mu^2}{k T} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma \partial \varepsilon}\right)_{\substack{\varepsilon=0 \\ \gamma=\gamma_0}}^2 - \frac{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varepsilon^2}\right)_{\substack{\varepsilon=0 \\ \gamma=\gamma_0}}}{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varepsilon^2}\right)_{\substack{\varepsilon=0 \\ \gamma=\gamma_0}}}}. \quad (4)$$

Außer von der Temperatur ist hier  $\chi$  zunächst noch von  $\gamma_0$  abhängig, das aus  $[\partial f(\varepsilon, \gamma_1, T)/\partial \gamma_1]_{\substack{\varepsilon=0 \\ \gamma_1=\gamma_0}} = 0$  ermittelt werden kann. Zu diesem Zweck entwickeln wir  $f(\varepsilon, \gamma_1, T)$  nach Potenzen von  $\Theta/T$  und brechen die Entwicklung nach dem ersten Gliede ab. Man erhält

$$\chi = \frac{N z \mu^2 \left[ z + 2 \left( 1 - \frac{b}{2} \right) \right] \left( 1 - \frac{b}{2} \right)}{k T \left\{ 1 - 3 \frac{\Theta}{T} c \left[ z + 2 \left( 1 - \frac{b}{2} \right) \right] \left( 1 - \frac{b}{2} \right) \right\}}. \quad (5)$$

Die Konstanten  $b$  und  $c$  sollen wie bei Ludloff so bestimmt werden, daß dieses Curie-Weiss'sche Gesetz mit dem aus der Heisenbergschen Theorie gewonnenen übereinstimmt. Nach dieser ist, wenn man die Halbzahligkeit des Spinimpulses berücksichtigt und annimmt, daß bei diesen Temperaturen die starke Kopplung der Valenzelektronen untereinander noch nicht aufgehoben ist<sup>1)</sup>:

$$\chi = \frac{N \mu^2 z (z + 2)}{3 k T \left( 1 - \frac{\Theta}{T} z (z + 2) \right)}. \quad (6)$$

Man muß also für  $b$  und  $c$  folgende Wahl treffen:

$$\left. \begin{aligned} b &= 2 + \frac{z}{2} - 2 \sqrt{\left(\frac{z^2}{4}\right) + \frac{z}{6} + \frac{1}{3}}, \\ \text{d. h. für: } \quad \begin{array}{ll} z = 1 & b = 1 \\ z = 2 & b = 1,085 \\ z = 3 & b = 1,13 \end{array} \end{aligned} \right\} c = 1. \quad (7)$$

Der ferromagnetische Curie-Punkt  $\Theta_f$  ist wieder durch die tiefste Temperatur bestimmt, bei der die Bedingungsgleichungen (2a) und (2b) noch

<sup>1)</sup> Van Vleck, Theory of electric and magnetic susceptibilities, 1933, p. 332.

erfüllt werden, wenn man in ihnen  $\varepsilon = 0$  und  $H = 0$  setzt. Wegen der Eindeutigkeit der Funktionen  $\partial f / \partial \varepsilon$  und  $\partial f / \partial \gamma$  muß dann auch  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_0$  sein. Dann ist (2a) für alle Temperaturen erfüllt. Gleichung (2b) liefert  $T$  als Funktion von  $\gamma_0$ . Aus ihr ist ersichtlich, daß  $T$  seinen kleinsten Wert erreicht, wenn  $\gamma_0 = 0$  ist.  $\Theta_f$  ist also durch:

$$\left( \frac{\partial f(\varepsilon, \gamma_1, T)}{\partial \gamma_1} \right)_{\substack{\varepsilon = 0 \\ \gamma_1 = 0}} = 0 \quad (8)$$

gegeben. Daraus findet man in erster Näherung

$$\Theta_f \sim \frac{z \left( z + 1 - \frac{b}{2} \right)}{1,01 \left( 1 - \frac{b}{2} \right)} \cdot \frac{I}{k} \quad (9)$$

oder genauer: für  $z = 2$ :  $\Theta_f = 10,4 I/k$ , für  $z = 3$ :  $\Theta_f = 23,3 I/k$ .

Nach (6) und (7) erhalten wir für den paramagnetischen Curie-Punkt für  $z = 2$ :  $\Theta_p = 8 I/k$ , für  $z = 3$ :  $\Theta_p = 15 I/k$ . Vergleicht man die Abstände der beiden Curie-Punkte mit dem Experiment, so findet man, wenn man  $\Theta_f = 1000^\circ$  setzt,

$$\text{für } z = 2: \Theta_f - \Theta_p \sim 240^\circ,$$

$$\text{für } z = 3: \Theta_f - \Theta_p \sim 350^\circ,$$

also viel zu hohe Werte, denn ihr Abstand beträgt nach Messungen von Forrer etwa 15 bis  $46^\circ$ . Für  $z = 1$  erhält schon Ludloff  $\Theta_f = 2,8 I/k$ ,  $\Theta_p = 3 I/k$ , daher  $\Theta_p - \Theta_f \sim 65^\circ$ <sup>1)</sup>.

Der Verlauf von  $\chi$  oder  $1/\chi$  dicht oberhalb des ferromagnetischen Curie-Punktes läßt sich nur aus Gleichung (4) bestimmen. Wie eine numerische Rechnung ergab, ist; wenn man von hohen Temperaturen mit  $T \rightarrow \Theta_f$  geht, für

$$z = 2: 1/\chi = 0,58 I/N\mu^2; \quad z = 3: 1/\chi = 1,2 I/N\mu^2.$$

$\chi$  wird also dort nicht unendlich, wie man erwarten müßte.

Die Behandlung des Magnetisierungsverlaufes unterhalb  $\Theta_f$  stößt auf dieselben Schwierigkeiten wie bei  $z = 1$ , die Ludloff durch die Annahme eines Gleitbereiches divergierender Integrale zu überwinden versuchte. Sein Schlußverfahren enthält aber einen Irrtum, wie jetzt in Abschnitt 2

<sup>1)</sup> Man kann diese Unstimmigkeit zwar beseitigen, aber nur, indem man andere Übel in Kauf nimmt, z. B. auf die Schwerpunkstheorie des Curie-Weiss'schen Gesetzes verzichtet. Setzt man  $b = c = 1$ , so ist der Abstand der Curie-Punkte nicht mehr so groß. Er beträgt für  $z = 2$ :  $70^\circ$  und für  $z = 3$ :  $130^\circ$ .

gezeigt werden soll. Der Einfachheit halber beschränken wir uns dabei auf den von Ludloff behandelten Fall eines Valenzelektrons pro Atom, da es sich hier um prinzipielle Fragen handelt. Wir setzen also von nun an  $z = 1$ ,  $b = c = 1$ .

## 2. Zur Kritik des Ludloffschen Ansatzes.

Zunächst soll der Verlauf der Magnetisierungsfunktion unterhalb  $\Theta_f$  untersucht werden, wenn  $H = 0$  ist. Um dort die drei Bedingungsgleichungen gleichzeitig erfüllen zu können, hat Ludloff<sup>1)</sup> berechtigtermaßen seinen bei  $\gamma = -0$  divergierenden Integralen in (2a) und (2b) ein ganzes Wertekontinuum zwischen  $+\infty$  bzw.  $-\infty$  und ihrem endlichen Wert für  $\gamma = +0$  zugeordnet. Die Magnetisierung  $J$  kann daher unterhalb  $\Theta_f$  jeden beliebigen Wert annehmen, der zwischen zwei Grenzkurven liegt<sup>2)</sup>. Diese Grenzkurven, die durch die beiden Gleichungen (2b) bestimmt werden, liegen spiegelbildlich zu  $J = 0$  und stellen die Maximalwerte der

Magnetisierung zu jeder Temperatur dar, d. h. die Grenzkurve ist identisch mit der Magnetisierungskurve. Die Magnetisierung ist also:  $J = (N - 2r)\mu$ , wenn  $r$  aus

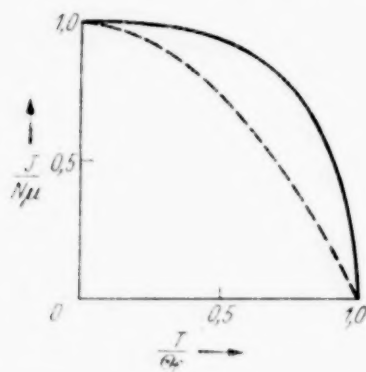


Fig. 1.

— — — Magnetisierungsverlauf nach Ludloffs Grenzkurve;  
— nach der Heisenbergschen Theorie für  $S = 1/2$ .

$$\frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\xi d\eta d\zeta}{e^{\frac{4\Theta}{T}(\sin^2 \xi + \dots)} \left(1 - \frac{r}{w}\right)} = 1$$

$$= \frac{r/N}{1 - \frac{r}{N}} \quad (10)$$

ermittelt und der endliche Grenzwert dieses Integrals genommen wird. Das ist eine wohldefinierte Kurve, und es ist unzulässig, bei der Ermittlung der Tangente am Curie-Punkt nochmals das divergente Verhalten der Integrale heranzuziehen, wie es Ludloff tut (vgl. § 4 seiner Arbeit).

Die Magnetisierungskurve (10) läuft nicht senkrecht in den Curie-Punkt ein, wie es die Erfahrung im praktisch wichtigsten Temperaturbereich fordert, sondern es ist, mit  $\vartheta = T/\Theta_f$ :

$$\left(\frac{\partial J/N\mu}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=1} = -2.$$

Der weitere Verlauf ist in Fig. 1 aufgetragen.

<sup>1)</sup> l. c. S. 751ff. — <sup>2)</sup> H. Ludloff, l. c. Fig. 4, S. 752.

Ein anderer Mangel, der der Ludloffschen Interpolation anhaftet, ist der, daß man bei tiefen Temperaturen ohne weitere zusätzliche Annahme keine Aussage über die Abhängigkeit der Magnetisierung vom äußeren Felde machen kann<sup>1)</sup>.

### 3. Berücksichtigung der Spinkomplexbildung.

Alle diese Schwierigkeiten rühren davon her, daß die Vorstellung eines einfachen Spingases versagt, wenn  $r$  von der Größenordnung  $\pm N/2$  wird. Weder die Blochsche noch die Bethesche Arbeit<sup>2)</sup> zwingen dazu, sie festzuhalten. Wie aus der letzteren zu ersehen ist, kann man der Symmetrieforderung auf eine angemessenere Weise genügen.

Wir gehen zunächst wieder vom Spingas aus und wollen uns den Verlauf seiner Teilchenzahl  $n$  als Funktion von  $r$  auftragen.

Dann ist, falls  $r$  klein ist,  $n = r$  und falls  $r$  sehr groß ist,  $n = N - r = l$ . Die Kurve steigt also symmetrisch von beiden Seiten unter einem Winkel von  $45^\circ$  an, vgl. nebenstehende Figur.

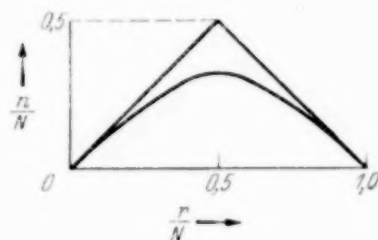


Fig. 2.

Wird  $r$  bzw.  $l$  größer, so spielt, wie Bethe gezeigt hat, die Spinkomplexbildung eine immer größere Rolle. Das wirkt sich nicht nur in einer Erniedrigung aus, sondern bewirkt auch eine Verringerung der Teilchenzahl  $n$ , wobei dann ein solcher Spinkomplex als ein Teilchen zu behandeln ist.  $n$  wird also kleiner als  $r$  bzw.  $(N - r)$ . Es liegt nun auf der Hand, die beiden Kurvenzweige mit stetiger Tangente bei  $r = N/2$  ineinander überzuführen. Dabei wollen wir zunächst noch den genaueren Verlauf der Kurve unbestimmt lassen. (Wie sich später zeigen wird, kommen wir mit einer Hyperbel aus.) Die van der Waalsche Anziehungskraft setzen wir genau so wie Ludloff an. Bei der Berücksichtigung der Abstoßungskräfte beachten wir, daß sie eine Erhöhung der potentiellen Energie bewirken. Wir setzen sie proportional  $kTn/N$ . Dann lautet die freie Energie, wenn die Richtung der Linksspins durch die Feldrichtung definiert wird:

$$F = kT \left\{ \sum \log \left( 1 - e^{-\gamma - \frac{bn}{N} - \frac{4\Theta}{T} \left( \sin^2 \frac{\pi k}{G} + \dots \right) \left( 1 - e^{\frac{n}{N}} \right)} \right) - \gamma n - (N - 2r) \frac{\mu H}{kT} \right\}.$$

<sup>1)</sup> Ludloffs Berechnung (l. c. S. 742, Mitte) enthält anderweitig unbegründete Annahmen über die Art des Divergiereins seiner Integrale. —

<sup>2)</sup> ZS. f. Phys. **71**, 205, 1931.



In die freie Energie gehen also zunächst *drei* Parameter  $b$ ,  $c$  und  $n = n(r)$  ein, von denen etwa zwei dazu verwendet werden, das Curie-Weiss'sche Gesetz anzugleichen. Die noch übrigbleibende Freiheit kann man dazu benutzen, den ferromagnetischen Curie-Punkt nach Bedarf festzulegen. Setzt man für  $n$  die Hyperbel an:

$$\varphi = \frac{n}{N} = \sqrt{a^2 + \frac{1}{4}} - \sqrt{a^2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{r}{N}\right)^2}$$

und ersetzt die Summe durch ein Integral, so folgt:

$$F = N k T \left\{ \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \log \left( 1 - e^{-\gamma - b\varphi - \frac{4\Theta}{T} (\sin^2 \xi + \dots) (1 - c\varphi)} \right) d\xi d\eta d\zeta \right. \\ \left. - \gamma \varphi - \left( 1 - \frac{2r}{N} \right) \frac{\mu H}{k T} \right\}. \quad (11)$$

Wieder ist zu verlangen, daß  $F$  als Funktion von  $r$  ein Minimum sein soll. Man hat also die beiden Bedingungsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial r} &= 0 \quad \text{oder} \\ \left\{ b\varphi - c \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{\frac{4\pi}{T} (\sin^2 \xi + \dots) d\xi d\eta d\zeta}{e^{\gamma + b\varphi + \frac{4\Theta}{T} (\sin^2 \xi + \dots) (1 - c\varphi)} - 1} - \gamma \left\{ \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{4\mu H}{k T} \right\} = 0 \right\} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

und

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma} = 0 \quad \text{oder} \quad \varphi = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\xi d\eta d\zeta}{e^{\gamma + b\varphi + \frac{4\Theta}{T} (\sin^2 \xi + \dots) (1 - c\varphi)} - 1}, \quad (13)$$

aus denen sich  $r = r(T, H)$  ausrechnen läßt.

Zur Ableitung des Curie-Weiss'schen Gesetzes entwickeln wir die Integrale nach  $\Theta/T$  und brechen die Entwicklung nach dem zweiten Gliede ab. Dann wird aus (12) und (13):

$$\left\{ \gamma - b\varphi + 6 \frac{\Theta}{T} \frac{c}{e^{\gamma + b\varphi} - 1} \right\} \varphi' = \frac{2\mu H}{k T} \quad (14)$$

und

$$\varphi = \frac{1}{e^{\gamma + b\varphi} - 1} \left( 1 - 6 \frac{\Theta}{T} (1 - c\varphi) \frac{e^{\gamma + b\varphi}}{e^{\gamma + b\varphi} - 1} \right). \quad (15)$$

Zunächst hat das Gleichungssystem für  $H = 0$  und  $\Theta/T = 0$  die Lösung  $r/N = \frac{1}{2}$ , da wegen des Maximums an dieser Stelle (14) erfüllt ist, unabhängig davon,

welchen Wert auch  $\gamma$  durch (15) bekommt. Bei kleinen Feldstärken  $H > 0$  setzen wir  $r/N = \frac{1}{2} - \varepsilon$  und berechnen  $\varepsilon(H)$ . Aus (15) ergibt sich für  $\Theta/T \rightarrow 0$ :

$$q\left(\frac{1}{2}\right) = q_0 = \frac{1}{e^{\gamma+bq_0} - 1}, \quad \text{d. h. } \gamma = \log\left(1 + \frac{1}{q_0}\right) - bq_0,$$

wenn wir Glieder in  $\varepsilon^2$  vernachlässigen, was unter den obigen Voraussetzungen erlaubt ist. Unter derselben Voraussetzung erhalten wir aus (14):

$$\varepsilon = \frac{\mu H}{kT} \cdot \frac{2a}{\gamma - bq_0} = \frac{\mu H}{kT} \cdot \frac{2a}{\log\left(1 + \frac{1}{q_0}\right) - 2bq_0}.$$

Wegen  $J = 2N\varepsilon\mu$  erhalten wir für die Suszeptibilität das Curiesche Gesetz:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{kT} \cdot \frac{4a}{\log\left(1 + \frac{1}{q_0}\right) - 2bq_0}.$$

Es muß, wenn  $\chi$  mit dem aus der Langewinschen Theorie gefundenen Gesetz übereinstimmen soll:

$$4a = \log\left(1 + \frac{1}{q_0}\right) - 2bq_0 \quad (16)$$

sein.

In nächster Näherung findet man aus (15) — Glieder in  $\varepsilon^2$  können wieder vernachlässigt werden, da  $\varepsilon \sim H/T$  ist —:

$$e^{\gamma+bq_0} = \left(1 - \frac{1}{q_0}\right) \left(1 - 6\frac{\Theta}{T}(1 - cq_0)\right)$$

oder

$$\gamma = \log\left(1 + \frac{1}{q_0}\right) - bq_0 - 6\frac{\Theta}{T}(1 - cq_0),$$

aus (14):

$$\varepsilon = \frac{\mu H}{kT} \cdot \frac{2a}{\left(\gamma - bq_0 + 6\frac{\Theta}{T}cq_0\right)}.$$

Daraus folgt dann unter Berücksichtigung von (16) das Curie-Weiss'sche Gesetz:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{kT \left(1 - 3\frac{\Theta}{T} \frac{(1 - 2cq_0)}{2a}\right)}. \quad (17)$$

Damit auch noch das Weiss'sche Zusatzglied wie in der Heisenbergschen Theorie wird, muß:

$$2a = 1 - cq_0 \quad (18)$$

sein. Damit wäre  $b$  und  $c$  als Funktion von  $a$  festgelegt. Durch die Lage des ferromagnetischen Curie-Punktes  $\Theta_f$  können wir auch noch  $a$  bestimmen.

Der ferromagnetische Curie-Punkt ist aus (12) und (13) zu ermitteln, wenn man dort  $r = N/2$  und  $H = 0$  setzt. Bei vorgegebenem  $a$  haben wir zwei Gleichungen für die beiden unbekannten  $\Theta_f$  und  $\gamma$ . Scheinbar ist das nicht der Fall, da (15) wegen des Maximums von  $q$  an dieser Stelle immer erfüllt ist, solange  $r = N/2$  ist. Dicht oberhalb  $\Theta_f$  kann aber (12) nur dadurch erfüllt werden, daß die geschweifte Klammer verschwindet. Wir müssen also aus Stetigkeitsgründen verlangen, daß sie auch noch am Curie-Punkt selbst verschwindet.

Wir haben also zwei Gleichungen, aus denen sich  $\gamma$  eliminieren läßt. Lassen wir beispielsweise die beiden Curie-Punkte zusammenfallen, so muß  $\Theta_i \Theta_f = \frac{1}{3}$  sein. Wie eine numerische Rechnung zeigt, ist dann  $a = 0,08$ ; dementsprechend muß  $b = 1,04$  und  $c = 0,98$  sein.

Der Ansatz (11) erlaubt also, die Lage der beiden Curie-Punkte der Erfahrung anzupassen. Es ist leicht einzusehen, daß die Magnetisierungskurve in den Curie-Punkt mit senkrechter Tangente einläuft.

Bestimmt man ferner die zu einem bestimmten  $r$  gehörige mittlere Energie  $\bar{E}$ , so zeigt sich, daß sie auch bei benachbarten Curie-Punkten sehr nahe identisch ist mit dem zugehörigen Termschwerpunkt der Heisenbergschen Theorie.

Es ist

$$\bar{E} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) = -Nk\Theta \frac{\partial \frac{F}{NkT}}{\partial \frac{\Theta}{T}}$$

also:

$$\bar{E} = Nk\Theta \cdot 4(1-c\varphi) \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{(\sin^2 \xi + \dots) d\xi d\eta d\zeta}{e^{\gamma + b\varphi + \frac{4\Theta}{T}(\sin^2 \xi + \dots)(1-c\varphi)}} - 1$$

und für große  $T$ :

$$\bar{E} \simeq Nk\Theta \cdot 6 \frac{1-c\varphi}{e^{\gamma + b\varphi} - 1},$$

unter Berücksichtigung von (15) wird daraus:

$$\bar{E} = I\lambda \cdot N\varphi(1-c\varphi), \quad (19)$$

wenn  $\lambda$  die Anzahl der Nachbarn bedeutet.

Man müßte also  $a = 0$ , d. h.  $c = 1$  setzen, um Übereinstimmung mit den Termschwerpunkten bei Heisenberg zu erhalten. Dann wird mit  $m = (N - 2r)/2$ :

$$\varphi = \frac{1}{2} - \frac{m}{N} \quad \text{und} \quad \bar{E} = I\lambda \left( \frac{N}{4} - \frac{m^2}{N} \right).$$

Da  $a$  sehr klein ist, wenn beide Curie-Punkte zusammenfallen sollen, wie in der Heisenbergschen Theorie, so erhält man auch in dieser Hinsicht eine gute Übereinstimmung.

Zum Schluß dieser Untersuchungen soll noch das Verhalten bei tiefen Temperaturen diskutiert werden. Dort lassen die Integrale wieder Näherungslösungen zu, welche die Diskussion wesentlich vereinfachen.

Die Gleichungen (12) und (13) ergeben dann:

$$\left\{ b\varphi - \gamma - \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2} \frac{c}{4(1-c\varphi)^{5/2}} \cdot \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{u^{3/2} du}{e^{\gamma + b\varphi + u} - 1} \right\} \varphi' + \frac{2\mu H}{kT} = 0 \quad (20)$$

und

$$\varphi = \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2} \frac{1}{4(1-c\varphi)^{3/2}} \cdot \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{u^{1/2} du}{e^{\gamma + b\varphi + u} - 1}. \quad (21)$$

Es sei  $H$  klein und positiv ( $= +0$ ), dann ist  $\varphi \simeq r/N$ ;  $\varphi' \simeq 1$ , wenn  $a^2$  gegen  $\frac{1}{4}$  vernachlässigt werden kann.

Aus (22) erhalten wir das  $T^{3/2}$ -Gesetz:

$$\frac{r}{N} \frac{\left(1 - \frac{r}{N}\right)}{\left(1 - c \frac{r}{N} \left(1 - \frac{r}{N}\right)\right)^{3/2}} = \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2} \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{u^{1/2} du}{e^{\gamma + b \frac{r}{N} + u} - 1},$$

oder für sehr tiefe Temperaturen:

$$\frac{r}{N} = \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2} \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{u^{1/2} du}{e^{\gamma + b \frac{r}{N} + u} - 1}. \quad (22)$$

Aus (21) sieht man, daß für  $H = 0$  und  $T = 0$   $\gamma = 0$  wird. Dann ist näherungsweise:

$$\begin{aligned} \gamma &= b \frac{r}{N} - \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2} \frac{c}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{u^{3/2} du}{e^u - 1} = b \frac{r}{N} - \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2} \frac{c}{4\pi^2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \cdot \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \\ &= b \frac{r}{N} - c \cdot 0,045 \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2}. \end{aligned}$$

Da aus (21) in erster Näherung

$$\frac{r}{N} \simeq \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2} \frac{1}{4\pi^2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \cdot \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 0,059 \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2}$$

folgt (das ist dieselbe Gleichung, die auch Bloch erhält), so erhalten wir für  $b = 1,04$  und  $c = 0,98$   $\gamma \simeq 0,017 (T/\Theta)^{3/2}$ . Dies wäre zur Berechnung der nächsten Näherung in (21) einzusetzen.

Nach diesem Ansatz erhält man auch die von der Blochschen Theorie geforderte Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung, denn bei tiefen Temperaturen ist  $(T/\Theta)^{3/2}$  gegen  $\mu H/kT$  zu vernachlässigen, also nach (20):

$$\gamma = \frac{2\mu H}{kT}.$$

*Zusammenfassung.*

Wie die obigen Untersuchungen gezeigt haben, liefert der Ludloffsche Ansatz bei hohen Temperaturen ein Curie-Weissches Gesetz, das sich mit der Heisenbergschen Theorie in Einklang bringen läßt. Sonst sind aber seine Resultate wenig zufriedenstellend, insbesondere weichen der Verlauf unterhalb des ferromagnetischen Curie-Punktes und die relative Lage der Curie-Punkte zueinander wesentlich von der Erfahrung ab. Und was vielleicht das Wichtigste ist: es ist prinzipiell unmöglich, den Verlauf der Magnetisierungsfunktion bei kleinen Feldstärken zu ermitteln. Der Grund dieses Versagens liegt in der Art der Symmetrisierung durch die bei Temperaturen dicht unterhalb des Curie-Punktes offenbar falsche Annahme der gleichzeitigen Existenz zweier Spingase. In Abschnitt 3 wird ein Ansatz vorgeschlagen und diskutiert, der diese Annahme vermeidet. Die bei kleinen magnetischen Quantenzahlen immer häufiger auftretende Spinkomplexbildung ermöglicht es, die Symmetrisierung der freien Energie anders durchzuführen. Es gehen dann in sinnvoller Weise drei verfügbare Parameter ein, die eine große Freiheit der Anpassung in allen Temperaturgebieten ermöglichen. Insbesondere erhält man neben dem Curie-Weisschen Gesetz ein senkrechtes Ansteigen der Magnetisierung im Curie-Punkt und die richtige Magnetfeldabhängigkeit unterhalb derselben.

*Zusatz nach Abschluß der Arbeit:* Herr Dr. Bopp hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß man bereits mit einer zweiparametrischen Darstellung auskommt. Auch mit dieser Darstellung kann man den ferromagnetischen Curie-Punkt nach Wahl festlegen. Für  $\varphi$  wurde oben ein geeigneter, aber von vornherein fester Ansatz gemacht. Läßt man dagegen die Funktion  $\varphi$  als noch offen, so kann man sie dadurch bestimmen, daß man Übereinstimmung der mittleren Energie mit dem Heisenbergschen Termschwerpunkt verlangt. Da der Heisenbergsche Termschwerpunkt

$$\bar{E} = N I \lambda \frac{r}{N} \left(1 - \frac{r}{N}\right)$$

ist, so muß nach (19)

$$\varphi (1 - c \varphi) = \frac{r}{N} \left(1 - \frac{r}{N}\right)$$

sein, d. h.

$$\varphi = \frac{1}{2c} \left(1 - \sqrt{1 - 4c \frac{r}{N} \left(1 - \frac{r}{N}\right)}\right).$$

Das ist wieder eine Hyperbel, deren Maximum bei  $r/N = \frac{1}{2}$  liegt.  $c$  ist auf den Bereich  $-\infty \leq c \leq 1$  beschränkt. Die zweite Forderung: Übereinstimmung mit dem Curie-Weisschen Gesetz der Heisenbergschen Theorie liefert hier nur eine Bedingungsgleichung:

$$2\sqrt{1-c} = \log \left(1 + \frac{1}{\varphi_0}\right) - 2\varphi_0, \quad (\text{a})$$



wobei  $q_0 = \frac{1}{2c} (1 - \sqrt{1-c})$  ist. Nach Anpassung der Curieschen Konstante kommt das Weiss'sche Zusatzglied automatisch richtig heraus. Die Rechnungen verlaufen genau wie oben. Es ist also noch eine Konstante frei wählbar, mit der man den ferromagnetischen Curie-Punkt beliebig festlegen kann. Nach einer Seite hin ist der Bereich, in dem man  $\Theta_f$  variieren kann, dadurch begrenzt, daß  $c$  höchstens gleich 1 werden kann, und nach der anderen Seite hin ist der Willkür dadurch eine Grenze gesetzt, daß  $\gamma - b q_0$  niemals negativ werden darf, da sonst (12 und (13) ihren Sinn verlieren. Setzt man zur Bestimmung der einen Grenze  $c = 1$ , so ist  $q_0 = \frac{1}{2}$  und

$$\log \left( 1 + \frac{1}{q_0} \right) - 2 b q_0 = 0. \quad (b)$$

Nun muß am ferromagnetischen Curie-Punkt, wenn man das Integral in (12) mit  $S_1$  und das in (13) mit  $S_2$  bezeichnet,

$$q_0 = (S_2)_{q=q_0} \quad \text{und} \quad \gamma - b q_0 = -c (S_1)_{q=q_0}$$

sein. Setzt man in diesen Integralen  $\Theta/T = 0$  und  $\gamma + b q_0 = z$ , so hat man die beiden Gleichungen:

$$q_0 = \frac{1}{e^z - 1} \quad \text{oder} \quad z = \log \left( 1 + \frac{1}{q_0} \right)$$

und

$$z - 2 b q_0 = 0.$$

Eliminiert man  $z$ , so erhält man Gleichung (b), d. h.  $\Theta/T = 0$  ist eine Wurzel des Gleichungssystems (12), (13), wenn  $c = 1$  ist. Der eine Grenzwert ist also  $\Theta_f = \infty$ . Für  $c = 1$  geht die Hyperbel in die Asymptoten über. Das bedeutet, daß die Teilchenzahl  $n$  nicht verringert wird. Genau so wie bei Bloch haben wir dann im ganzen Temperaturbereich Ferromagnetismus.

Die andere Grenze findet man durch numerische Interpolation zu  $\Theta_f = 2 \Theta$ . Bei diesem Wert ist  $q_0 = 0.3$ . Der paramagnetische Curie-Punkt  $\Theta_p = 3 \Theta$  liegt gut innerhalb des Bereiches. Wir können also durch geeignete Wahl des noch übrigbleibenden Parameters  $\Theta_p - \Theta_f$  beliebig klein machen.

## Zur Theorie des Ferromagnetismus. II.

Von **Lothar Oertel** in Breslau.

(Eingegangen am 30. Oktober 1937.)

Der Ferromagnetismus eines von Schubin und Wonsowski zuerst behandelten Modells, in dem durch Berücksichtigung ionisierter Zustände der Leitfähigkeit besser Rechnung getragen wird, wird durch Weiterführung ihres Näherungsverfahrens ermittelt. Man erhält für tiefe Temperaturen ebenfalls ein  $T^{3/2}$ -Gesetz. Wie eine Abschätzung der Integrale zeigt, liefert die erweiterte Theorie einen richtigeren Wert für die Sättigungsmagnetisierung als ohne Berücksichtigung der Leitfähigkeit.

### 1. Ferromagnetismus mit Leitfähigkeit.

Beim Studium des Ferromagnetismus machte man der Einfachheit halber davon Gebrauch, daß die Elektronen in den nicht abgeschlossenen Schalen, welche die Träger des Ferromagnetismus sind, wegen ihrer relativ festen Bindung an das Atom wenig zur Leitfähigkeit beitragen. Man ließ deshalb in den Modellen ferromagnetischer Gitter zunächst ionisierte Zustände nicht zu. Die Elektronen haben dann nur durch gegenseitigen Austausch die Möglichkeit durch das Gitter zu wandern; auf diese Weise entsteht kein Strom. Zur Beschreibung der ferromagnetischen Eigenschaften von Ni, Co, Fe bedient man sich eines Modells mit einem, zwei, drei Valenzelektronen. Die daraus folgenden Werte der Sättigungsmagnetisierung sind jedoch alle zu groß. Für Ni erhält man beispielsweise  $N\mu$ , statt  $0,6 \cdot N\mu$ , wenn  $N$  die Anzahl der Atome ist. Auf dieselbe Diskrepanz stößt man beim Curie-Weiss'schen Gesetz<sup>1)</sup>. Offenbar muß man auch für die fester gebundenen Elektronen der Leitfähigkeit Rechnung tragen und polarisierte Zustände mit berücksichtigen, wie es im folgenden geschehen soll. Die Anregung dazu gab eine Arbeit von Schubin und Wonsowski<sup>2)</sup>, in der die Säkulargleichungen für ein Modell mit einem Valenzelektron aufgestellt und die zu verschiedenen Polarisationsgraden gehörigen Energieminima berechnet wurden. Aus ihr können wir nämlich entnehmen, daß unter Umständen ein teilweise polarisierter Zustand der energetisch tiefste sein kann. Da das resultierende Spinnmoment der Elektronen in den ionisierten Zuständen gleich 0 ist, so wird in solchen Zuständen die Sättigungsmagnetisierung kleiner als  $N\mu$ .

<sup>1)</sup> Vgl. R. Becker, Theorie d. Elektrizität, Bd. II, 1933, S. 168. — <sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 195, 1934.

2. *Angenäherte Lösung der Säkulargleichungen für den Fall, daß nur wenige Ionen und Rechtsspine vorhanden sind.*

Schubin und Wonsowski gehen von folgendem Modell aus: Das Gitter wird aufgebaut von  $N$  Atomen, die außer ihren abgeschlossenen Schalen noch ein Valenzelektron haben können. Die Valenzelektronen befinden sich in  $S$ -Zuständen. Es mögen sich an  $s$  Atomen zwei und an ebenso vielen kein Elektron befinden. Bezüglich einer vorgegebenen Richtung seien unter den übrigen  $(N - 2s)$  Atomen  $r$  mit einem Elektron, dessen Spin rechts gerichtet ist. An den doppelt besetzten Atomen sollen die Elektronen entgegengesetzte Spins haben, so daß ihr Gesamtspin keinen Beitrag zum magnetischen Moment liefert. Die magnetische Quantenzahl ist dann  $(N/2 - s - r)$ .

Zur Berechnung der Energiewerte gehen wir am besten von der Hamilton-Funktion aus, die aus den Säkulargleichungen durch Einführen von Vertauschungsoperatoren entstanden ist. Für ein einfach kubisches Gitter lautet sie [nach l. c. Gleichung (14)]:

$$\begin{aligned}
 H = s(A + 6I) + \frac{1}{a^3} \int & \left\{ B \left[ 3(\Phi\Phi^* - \Psi\Psi^*)^2 - \frac{a^2}{2} (\text{grad}(\Phi\Phi^* - \Psi\Psi^*))^2 \right] \right. \\
 & - I \left[ 3(\Phi\Phi^* + \Psi\Psi^*)^2 - \frac{a^2}{2} (\text{grad}(\Phi\Phi^* + \Psi\Psi^*))^2 \right] \\
 & + I a^2 [(\varphi \text{ grad } \psi - \psi \text{ grad } \varphi)(\varphi^* \text{ grad } \psi^* - \psi^* \text{ grad } \varphi^*) \\
 & + (\Phi \text{ grad } \Psi - \Psi \text{ grad } \Phi)(\Phi^* \text{ grad } \Psi^* - \Psi^* \text{ grad } \Phi^*)] \\
 & - L \left[ 6(\Phi\Phi^* - \Psi\Psi^*)\varphi\varphi^* + \psi\psi^* \right] - \frac{a^2}{2} (\text{grad } \varphi\Phi^* \cdot \text{grad } \Phi\varphi^* \\
 & + \text{grad } \Phi^*\psi \cdot \text{grad } \Phi\psi^* - \text{grad } \Psi^*\varphi \cdot \text{grad } \varphi^*\Psi \\
 & \left. - \text{grad } \Psi^*\psi \cdot \text{grad } \Psi\varphi^*) \right\} d\tau. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Die Bezeichnung ist dieselbe geblieben wie bei Schubin und Wonsowski.  $I$  ist das Austauschintegral,  $L$  das „transition integral“,  $A$  bzw.  $B$  ist die Coulombsche Wechselwirkungsenergie zweier Elektronen am selben bzw. an benachbarten Atomen.  $\Phi, \Psi, \varphi$  und  $\psi$  sind die Wellenfunktionen der negativen, der positiven Ionen, der Rechts- und Linksspins. Die mit \* versehenen sind die konjugiert komplexen. Die Integration ist über das

ganze Gitter zu erstrecken. Die Wellenfunktionen haben den folgenden Bedingungsgleichungen zu genügen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{a^3} \int_{\text{Zelle}} (\Phi \Phi^* + \Psi \Psi^* + \varphi \varphi^* + \psi \psi^*) d\tau &= 1, \\ \frac{1}{a^3} \int \Phi \Phi^* d\tau &= \frac{1}{a^3} \int \Psi \Psi^* d\tau = s, \\ \frac{1}{a^3} \int \varphi \varphi^* d\tau &= r, \quad \frac{1}{a^3} \int \psi \psi^* d\tau = N - 2s - r = l. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Es wird vorausgesetzt, daß die  $\Phi$ ,  $\Psi$  usw. periodische Funktionen mit dem Kristall als Grundgebiet sind. Durch Variation gewinnt man die Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{h}{i} \dot{\Phi} &= 2B\Phi \left[ 3(\Phi\Phi^* - \Psi\Psi^*) + \frac{a^2}{2} \Delta(\Phi\Phi^* - \Psi\Psi^*) \right] \\ &\quad - 2I\Phi \left[ 3(\Phi\Phi^* + \Psi\Psi^*) + \frac{a^2}{2} \Delta(\Phi\Phi^* + \Psi\Psi^*) \right] \\ &\quad + Ia^2 [2(\Phi \text{ grad } \Psi - \Psi \text{ grad } \Phi) \text{ grad } \Psi^* + \Psi^*(\Phi \Delta \Psi - \Psi \Delta \Phi)] \\ &\quad - 2L \left[ 3\Phi(\varphi\varphi^* + \Psi\Psi^*) + \frac{a^2}{2} \{ \varphi \Delta(\Phi\varphi^*) + \psi \Delta(\Phi\psi^*) \} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{h}{i} \dot{\Psi} &= -2B\Psi \left[ 3(\Phi\Phi^* - \Psi\Psi^*) + \frac{a^2}{2} \Delta(\Phi\Phi^* - \Psi\Psi^*) \right] \\ &\quad - 2I\Psi \left[ 3(\Phi\Phi^* + \Psi\Psi^*) + \frac{a^2}{2} \Delta(\Phi\Phi^* + \Psi\Psi^*) \right] \\ &\quad + Ia^2 [2(\Psi \text{ grad } \Phi - \Phi \text{ grad } \Psi) \text{ grad } \Phi^* + \Phi^*(\Psi \Delta \Phi - \Phi \Delta \Psi)] \\ &\quad + 2L \left[ 3\Psi(\varphi\varphi^* + \psi\psi^*) + \frac{a^2}{2} \{ \varphi \Delta(\Psi\varphi^*) + \psi \Delta(\Psi\psi^*) \} \right], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{h}{i} \dot{\varphi} &= Ia^2 [2(\varphi \text{ grad } \psi - \psi \text{ grad } \varphi) \text{ grad } \psi^* + \psi^*(\varphi \Delta \psi - \psi \Delta \varphi)] \\ &\quad - 2L \left[ 3\varphi(\Phi\Phi^* - \Psi\Psi^*) + \frac{a^2}{2} \{ \Phi \Delta(\varphi\Phi^*) - \Psi \Delta(\varphi\Psi^*) \} \right], \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{h}{i} \dot{\psi} &= Ia^2 [2(\psi \text{ grad } \varphi - \varphi \text{ grad } \psi) \text{ grad } \varphi^* + \varphi^*(\psi \Delta \varphi - \varphi \Delta \psi)] \\ &\quad - 2L \left[ 3\psi(\Phi\Phi^* - \Psi\Psi^*) + \frac{a^2}{2} \{ \Phi \Delta(\psi\Phi^*) - \Psi \Delta(\psi\Psi^*) \} \right], \end{aligned} \quad (6)$$

wobei:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Es ist nicht möglich, diese Differentialgleichungen exakt zu lösen. Man kann aber leicht eine angenäherte Lösung angeben, wenn man sie linearisiert. Dabei kann man sich von dem Gedanken leiten lassen, daß die Zahl der Linksspins sehr groß ist. Man kann dann  $\psi$  konstant setzen. Wegen der Normierungsbedingung ist  $\psi\psi^* = \frac{l}{N}$ . Da die  $\Phi$ ,  $\Psi$  und  $q$  klein sind, so wird man keinen allzu großen Fehler begehen, wenn man die dritten Potenzen in diesen Größen teilweise durch ihre Mittelwerte ersetzt. Man erhält:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = -2L \frac{l+r}{N} \left[ 3\Phi + \frac{a^2}{2} \Delta \Phi \right], \quad (7)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 2L \frac{l+r}{N} \left[ 3\Psi + \frac{a^2}{2} \Delta \Psi \right], \quad (8)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial q}{\partial t} = -I a^2 \frac{l}{N} \Delta q. \quad (9)$$

Dabei ist in den ersten beiden Gleichungen noch  $I \cdot 2s/N$  gegen  $L \cdot 2s/N$  vernachlässigt worden, da  $I$  ungefähr um eine Zehnerpotenz kleiner ist als  $L$ . Die Differentialgleichungen sind einfache Wellengleichungen, die durch den Ansatz:

$$\left. \begin{aligned} q &= \sum_{\mathbf{t}} a_{k,l,m}^{(1)} e^{\frac{2\pi i}{Ga}(\mathbf{t}, \mathbf{r}) + \frac{i}{\hbar} \lambda_{\mathbf{t}}^{(1)} t}, \\ \Phi &= \sum_{\mathbf{t}} a_{k,l,m}^{(2)} e^{\frac{2\pi i}{Ga}(\mathbf{t}, \mathbf{r}) + \frac{i}{\hbar} \lambda_{\mathbf{t}}^{(2)} t}, \\ \Psi &= \sum_{\mathbf{t}} a_{k,l,m}^{(3)} e^{\frac{2\pi i}{Ga}(\mathbf{t}, \mathbf{r}) + \frac{i}{\hbar} \lambda_{\mathbf{t}}^{(3)} t} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

gelöst werden, wobei:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{t}}^{(i)} &= \sqrt{\frac{n_{\mathbf{t}}^{(i)}}{N}}; \quad i = 1, 2, 3; \\ \sum_{\mathbf{t}} n_{\mathbf{t}}^{(1)} &= r; \quad \sum_{\mathbf{t}} n_{\mathbf{t}}^{(2)} = \sum_{\mathbf{t}} n_{\mathbf{t}}^{(3)} = s \end{aligned} \quad (11)$$

und  $\mathbf{t}$  ein Vektor des reziproken Gitters mit den ganzzahligen Komponenten  $k, l, m$  ist. Man findet so:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{\mathbf{t}}^{(1)} &= I \frac{l}{N} \left( \frac{2\pi}{G} \right)^2 \mathbf{t}^2, \quad \lambda_{\mathbf{t}}^{(2)} = -L \frac{l+r}{N} \left[ 6 - \left( \frac{2\pi}{G} \right)^2 \mathbf{t}^2 \right], \\ \lambda_{\mathbf{t}}^{(3)} &= L \frac{l+r}{N} \left[ 6 + \left( \frac{2\pi}{G} \right)^2 \mathbf{t}^2 \right]. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Da

$$H = s(A + 6I) + \frac{1}{a^3} \int \frac{\hbar}{2i} (\dot{\Phi} \Phi^* + \dot{\Psi} \Psi^* + \dot{q} q^* + \dot{\psi} \psi^*) d\tau$$



ist, erhält man für die Energie den folgenden Ausdruck:

$$\varepsilon = s(A + 6I) + L \frac{l+r}{N} \left( \frac{2\pi}{G} \right) \sum_{\mathbf{f}} (n_{\mathbf{f}}^{(2)} - n_{\mathbf{f}}^{(3)}) \mathbf{f}^2 + I \frac{l}{N} \left( \frac{2\pi}{G} \right)^2 \sum_{\mathbf{f}} n_{\mathbf{f}}^{(1)} \mathbf{f}^2. \quad (13)$$

Wir ersetzen wie in der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> die Quadrate  $(\pi k/G)^2$  durch die entsprechenden  $\sin^2$ . Dann ist:

$$\varepsilon = s(A + 6I) + \sum_{\mathbf{f}} [n_{\mathbf{f}}^{(1)} \varepsilon_{\mathbf{f}}^{(1)} + n_{\mathbf{f}}^{(2)} \varepsilon_{\mathbf{f}}^{(2)} + n_{\mathbf{f}}^{(3)} \varepsilon_{\mathbf{f}}^{(3)}], \quad (14)$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{f}}^{(1)} &= 4I \frac{l}{N} \left( \sin^2 \frac{\pi}{G} k + \sin^2 \frac{\pi}{G} l + \sin^2 \frac{\pi}{G} m \right), \\ \varepsilon_{\mathbf{f}}^{(2)} &= 4L \left( 1 - \frac{2s}{N} \right) \left( \sin^2 \frac{\pi}{G} k + \sin^2 \frac{\pi}{G} l + \sin^2 \frac{\pi}{G} m \right), \\ \varepsilon_{\mathbf{f}}^{(3)} &= -4L \left( 1 - \frac{2s}{N} \right) \left( \sin^2 \frac{\pi}{G} k + \sin^2 \frac{\pi}{G} l + \sin^2 \frac{\pi}{G} m \right). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Wegen (2) muß:

$$\sum n_{\mathbf{f}}^{(1)} = r; \quad \sum n_{\mathbf{f}}^{(2)} = \sum n_{\mathbf{f}}^{(3)} = s$$

sein.

Das Energieminimum bei festem  $s$  ist hier:

$$\varepsilon_{\min} = s \left( A + 6I - 12|L| \left( 1 - \frac{2s}{N} \right) \right)^2.$$

Es ist eine Funktion von  $s$  und man findet aus  $\frac{\partial \varepsilon_{\min}}{\partial s} = 0$  das zum tiefsten Energiewert gehörige  $s$ :

$$\frac{s}{N} = -\frac{1}{48} \frac{A + 6I - 12|L|}{|L|}.$$

Auf dem Wege über die Hamilton-Funktion ist es also möglich, wenigstens summarisch die gegenseitige Wechselwirkung der Spin- und Ionenwellen zu berücksichtigen.

### 3. Die Magnetisierungsfunktion bei tiefen Temperaturen.

Die Energiewerte (13) sind die eines Gasgemisches, das der Bose-Statistik gehorcht. Um sie statistisch verwenden zu können, muß man

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys., S. 746, Gleichung (1). — <sup>2)</sup> Setzt man in den obigen Energiewerten  $s = 0$ , so sieht man, daß die van der Waalssche  $c$ -Kraft der Ludloffschen Theorie hier eine weitere Begründung erhält.

sie etwas umschreiben. Zunächst ist ersichtlich, daß es nur auf den Absolutwert von  $L$  ankommt, denn ist  $L$  negativ, so braucht man nur  $n_t^{(2)}$  mit  $n_t^{(3)}$  zu vertauschen, um auf dieselbe Form zu kommen. Wir können also statt  $L$  überall  $|L|$  setzen. Statt der  $\sin^2$  in  $\varepsilon_t^{(3)}$  setzen wir  $1 - \cos^2$ , dann wird:

$$\varepsilon = s\beta + \sum_t [n_t^{(1)} \varepsilon_t^{(1)} + n_t^{(2)} \varepsilon_t^{(2)} + n_t^{(3)} \eta_t], \quad (14a)$$

wobei

$$\beta = A + 6I - 12|L| \left(1 - \frac{2s}{N}\right)$$

und

$$\eta_t = 4|L| \left(1 - \frac{2s}{N}\right) \left(\cos^2 \frac{\pi}{G} k + \cos^2 \frac{\pi}{G} l + \cos^2 \frac{\pi}{G} m\right)$$

ist.

Zur Berechnung der Magnetisierungsfunktion stellen wir uns die freie Energie eines Bose-Gases von  $r$  Rechtsspins,  $s$  pos. und  $s$  neg. Ionen auf und bestimmen  $s$  und  $r$  so, daß sie ein Minimum wird. Die freie Energie eines solchen Gasgemisches ist<sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} F = kT & \left\{ \sum_t \log(1 - e^{-\gamma_1 - \varepsilon_t^{(1)}/kT}) - \gamma_1 r \right. \\ & + \sum_t \log(1 - e^{-\gamma_2 - \varepsilon_t^{(2)}/kT}) - \gamma_2 s \\ & + \left. \sum_t \log(1 - e^{-\gamma_3 - \varepsilon_t^{(3)}/kT}) - \gamma_3 s \right\} \\ & - (N - 2s - 2r) \mu H + s \left( A + 6I - 12|L| \left(1 - \frac{2s}{N}\right) \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Dabei sind  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  Lagrangesche Parameter.  $s$  und  $r$  hat man aus den fünf Bedingungsgleichungen:

$$\frac{\partial F}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial s} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \gamma_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3$$

auszurechnen. Führt man diese Rechnung aus und ersetzt man dabei die Summen durch Integrale, so erhält man zunächst

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma_2} = 0: \quad \frac{s}{N} = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\xi d\eta d\zeta}{e^{\gamma_2 + \frac{4|L|}{kT} \left(1 - \frac{2s}{N}\right) (\sin^2 \xi + \sin^2 \eta + \sin^2 \zeta)} - 1}, \quad (17)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma_3} = 0: \quad \frac{s}{N} = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\xi d\eta d\zeta}{e^{\gamma_3 + \frac{4|L|}{kT} \left(1 - \frac{2s}{N}\right) (\cos^2 \xi + \cos^2 \eta + \cos^2 \zeta)} - 1}. \quad (18)$$

<sup>1)</sup> Vgl. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 47, 1, 1928.

Man sieht zunächst, daß  $\gamma_2 = \gamma_3$  ist.

Die Bedingungsgleichung  $\frac{\partial F}{\partial s} = 0$  wird, falls wir  $\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma$  setzen:

$$\begin{aligned} & \frac{4}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{\frac{4|L|}{kT} (\sin^2 \xi + \dots) d\xi d\eta d\zeta}{e^{\gamma + \frac{4|L|}{kT} \left(1 - \frac{2s}{N}\right) (\sin^2 \xi + \dots)} - 1} \\ & + \frac{2}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{\frac{4I}{kT} (\sin^2 \xi + \dots) d\xi d\eta d\zeta}{e^{\gamma + \frac{4I}{kT} \left(1 - \frac{2s}{N} - \frac{r}{N}\right) (\sin^2 \xi + \dots)} - 1} \\ & + 2\gamma + \frac{2\mu H}{kT} - \frac{A + 6I - 12|L|}{kT} - 48 \frac{|L|}{kT} \frac{s}{N} = 0. \quad (19) \end{aligned}$$

Ist  $T$  klein, so erhält sie die Gestalt:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{kT}{|L|}\right)^{3/2} \frac{kT}{\left(1 - \frac{2s}{N}\right)^{5/2}} \cdot \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{u^{3/2} du}{e^{\gamma + u} - 1} + \left(\frac{kT}{I}\right)^{3/2} \frac{kT}{\left(1 - \frac{2s}{N} - \frac{r}{N}\right)^{5/2}} \\ & \cdot \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{u^{3/2} du}{e^{\gamma + u} - 1} + 2\gamma kT - 2\mu H - (A + 6I - 12|L|) - 48|L| \frac{s}{N} = 0. \quad (20) \end{aligned}$$

Für tiefe Temperaturen können wir alle mit  $T$  behafteten Glieder streichen, denn auch  $\gamma$  ist klein. Man findet nämlich aus der Bedingungsgleichung  $\frac{\partial F}{\partial \gamma_2} = 0$ , wenn man nicht wie hier die Summe durch das Integral ersetzt, für  $T = 0$ :

$$\frac{1}{e^\gamma - 1} = s; \quad \gamma \sim \frac{1}{s},$$

was sicher sehr klein ist, da  $s$  von der Größenordnung der Loschmidtschen Zahl ist. Auf diese Weise erhält man:

$$\frac{s}{N} = -\frac{1}{48} \frac{A + 6I - 12|L|}{|L|} - \frac{|H|\mu}{24|L|}. \quad (21)$$

Ist  $A + 6I - 12|L| > 0$ , so ist, da  $s$  unmöglich negativ werden kann,  $s = 0$  zu setzen. Die Magnetisierung erreicht dann bei  $T = 0$  ihren Höchstwert  $J_0 = N\mu$ . Ist aber  $A + 6I - 12|L| < 0$ , so erhält man für  $T = 0$  ein  $s = s_0 > 0$ . Die Sättigungsmagnetisierung wird dann:

$$J_0 = (N - 2s_0)\mu.$$

Da  $L$  im wesentlichen das Platzwechselintegral der Bloch'schen Leitfähigkeitstheorie ist, so ist  $L \sim 10$  Volt.  $I$  kann man in erster Näherung dagegen vernachlässigen. Denkt man sich die Ladungswolken der Elektronen auf eine Kugelschale mit dem Radius  $R$  zusammengezogen, so ist  $A = e^2/R$ . Setzt man  $R$  gleich dem ersten Bohrschen Radius, so erhält man  $A \sim 27$  Volt und daraus  $s/N \sim 0,2$ , was den Tatsachen sehr gut entspricht.

Um für tiefe Temperaturen die Magnetisierung zu finden, hat man noch  $r$  auszurechnen. Vernachlässigt man die van der Waals-Korrektur ( $l - 2s/N - r/N$ ) bei  $I/kT$ , so erhält man aus

$$\frac{\partial F}{\partial r} = 0: \quad \gamma_1 = \frac{2 \mu H}{k T} \quad (22)$$

und aus

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma_1} = 0: \quad \frac{r}{N} = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\xi d\eta d\zeta}{e^{\gamma_1 + \frac{4I}{kT}(\sin^2 \xi + \dots)}} - 1 \quad (23)$$

und daraus:

$$\frac{r}{N} \simeq \left(\frac{kT}{I}\right)^{3/2} \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{u} du}{e^{\frac{2u}{kT} + u}} - 1 \quad (24)$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $s$  kann man dagegen vernachlässigen, da nach Gleichung (20)  $s$  sich wie  $(kT/L)^{5/2}$  ändert. Man erhält also für tiefe Temperaturen wieder ein  $T^{3/2}$ -Gesetz.

#### *Zusammenfassung.*

Mit Hilfe von vereinfachenden Annahmen läßt sich die Berechnung der Energiewerte auf die Lösung von Wellengleichungen zurückführen. Die Energiewerte sind dann identisch mit denen eines Gemisches von Bose-Gasen, dessen freie Energie sich direkt hinschreiben läßt. Für tiefe Temperaturen erhält man daraus ein  $T^{3/2}$ -Gesetz. Wie die gegenseitige Abschätzung der Integrale zeigt, ist der energetisch tiefste Zustand ein teilweise polarisierter. Daraus ergibt sich auch ein mit dem Experiment übereinstimmender Wert der Sättigungsmagnetisierung.

Herrn Prof. Dr. Fues möchte ich auch an dieser Stelle für eingehende Diskussionen danken, desgleichen Herrn Dr. Bopp. Ferner danke ich Herrn Dr. Ludloff für die Anregung zur Behandlung dieses und des Gegenstandes der vorhergehenden Arbeit.

## Über einen neuartigen Monochromator mit doppelter Zerlegung für das Gebiet von 0,200 bis 4 $\mu$ .

Von Carl Leiss in Berlin-Steglitz.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Oktober 1937.)

Es wird ein Doppelmonochromator beschrieben, bei dem nur *ein* Prisma mit einem Winkel von  $30^\circ$  erforderlich ist (Ferry-Prisma).

Während bei allen sonstigen bisher existierenden Doppelmonochromatoren als Dispersionssystem zwei Prismen mit brechenden Winkeln von  $60^\circ$ , oder zwei Abbe-Straubel-Prismen, oder endlich zwei Prismen von je  $30^\circ$

nach der Methode der Auto-kollimation zur Anwendung gelangen, erfordert dieser Doppelmonochromator bei einfacher Dispersion nur *ein* Prisma von  $30^\circ$ . Die zweite Zerlegung erfolgt auf dem Wege nochmaliger Auto-kollimation in ein und demselben Prisma<sup>1)</sup>. Fig. 1 veranschaulicht den Strahlenverlauf in diesem System.

Die in den Eintrittsspalt  $S_1$

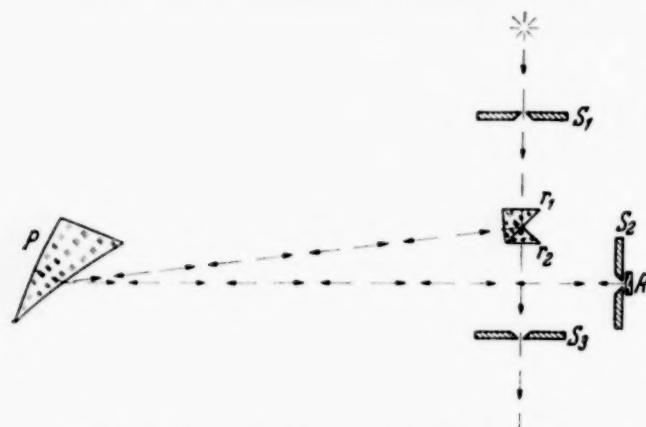


Fig. 1. Doppelmonochromator mit nur einem  $30^\circ$ -Prisma, schematische Darstellung und Strahlengang.

eintretenden Strahlen gehen durch das totalreflektierende Prisma  $r_1$ , gelangen sodann auf die konkave brechende Fläche des Ferry-Prismas  $P$ , treten in das Prisma ein, werden an der als Hohlspiegel wirkenden Rückfläche des Ferry-Prismas reflektiert, gehen auf dem gleichen Wege zurück und vereinigen sich im Mittelspalt  $S_2$ . Unmittelbar hinter  $S_2$  befindet sich der kleine justierbare Planspiegel  $R$ , welcher die Strahlen dann nochmal auf das Ferry-Prisma zurückwirft; nach ihrem Durchgang durch das Prisma  $P$  werden sie an dessen Rückfläche zum zweitenmal reflektiert und vereinigen sich sodann nach ihrem Durchgang durch das zweite totalreflektierende Prisma  $r_2$  auf dem Austrittsspalt  $S_3$ .

<sup>1)</sup> Mitbestimmend für die Konstruktion dieses Doppelmonochromators war für mich besonders der immer fühlbarer werdende Mangel an optisch brauchbarem Quarzmaterial.



Mit der Einstellung der Trommel  $T$  auf eine beliebige Wellenlänge erfolgt gleichzeitig auch die Korrektur der durch das Ferry-Prisma bedingten Fokusdifferenzen.

Die aus dem Austrittsspalt  $S_3$  austretenden Strahlen liegen in der Vertikalen um etwa 8 mm tiefer wie die in  $S_1$  eintretenden Strahlen, so daß der Monochromator praktisch als *geradlinig* gelten kann.

Zur *Zerlegung des Lichtes* können Prismen aus den verschiedenen zur Verfügung stehenden Stoffen benutzt werden, die gegeneinander so austauschbar sind, daß sie ohne Nachberichtigung an ihrer ursprünglichen Stelle verbleiben. Durch Vorschalten von einem oder mehreren Prismen vor das Ferry-Prisma kann die Dispersion entsprechend gesteigert werden, bedingt aber eine besondere Ausführung.

Bei *Quarzoptik* liegt der Verwendungsbereich zwischen 0,200 und 3,5 bis 4  $\mu$ . Ist nur Quarzoptik vorgesehen, dann kann die Trommel  $T$  der Dispersionsschraube mit Wellenlängeneinteilung versehen werden. Die Dispersion zwischen 0,200 und 4  $\mu$  beträgt  $15\frac{1}{2}^\circ$  und die Länge des Spektrums in der Bildebene des Spaltes  $S_2$  oder  $S_3 =$  etwa 80 mm. — Kommen hingegen verschiedenartige Prismen zur Verwendung, dann erhält die Trommel  $T$  am zweckmäßigsten eine gleichmäßige Teilung, bei der jedes Intervall = 1 Minute entspricht. In diesem Falle können Eichkurven oder Eichtabellen beigegeben werden.

Als *Glasprisma* ist ein solches vorgesehen, welches von 0,42 bis ins kurzwellige Ultrarot von etwa 2,3  $\mu$  benutzt werden kann. Es besitzt eine Dispersion zwischen 0,656  $\mu$  (C) und 0,486  $\mu$  (F) von  $3^\circ$  und von 0,486  $\mu$  bis 2,3  $\mu$  von etwa  $7^\circ 20'$ .

Die *Brennweite* des Spiegelprismas  $P$  beträgt 25 cm bei 5 cm freier Öffnung (1 : 5). Bei Quarzoptik ist die Rückfläche von  $P$  und die Oberfläche von  $R$  mit der Hochheimschen Verspiegelung versehen.

Die *drei Spalte* sind symmetrisch und in schellenartigen Haltern befestigt, in denen sie in mäßigen Grenzen verschoben, gedreht und geklemmt werden können.

Zur *Beleuchtung* ist vor dem Eintrittsspalt  $S_1$  eine Haltevorrichtung für eine Beleuchtungslinse und hinter dem Austrittsspalt  $S_3$  eine gleichartige Vorrichtung für eine Linse zur Erzeugung eines parallelen oder konvergenten Bündels für die Bestrahlung des Empfängers vorgesehen.

*Verwendung als Einzelmonochromator:* Dies ist hier ohne weiteres möglich, indem man unter Fortnahme des Reflektors  $R$  hinter dem Mittelspalt ein totalreflektierendes Prisma anbringt, welches das Licht in den Untersuchungsapparat leitet.

*Berichtigung.* Diese wird im allgemeinen nie erforderlich sein, denn die beiden totalreflektierenden Prismen  $r_1$  und  $r_2$  sind so befestigt, daß eine Lagenveränderung kaum eintreten kann. Eine Nachberichtigung könnte nur eintreten, wenn das Prisma  $P$  von seinem Tisch genommen wird. In diesem Falle wäre das Prisma nur wider so auf dem Tisch zu befestigen, daß bei einer als bekannt vorausgesetzten Trommelstellung die betreffende Linie wieder durch den Austrittsspalt  $S_3$  geht.

*Evakuierbarer Doppelmonochromator.* Wie kaum irgendein anderer Doppelmonochromator läßt sich dieses Instrument — mit Quarzoptik ausgerüstet — auch evakuierbar für das Schumann-Gebiet zwischen  $0,182$  und  $0,167 \mu$  ausführen. Optik und Spalte sind dabei in ein wannenförmiges Metallgefäß eingebaut, welches durch einen mit Fett oder Gummiring abgedichteten Deckel abgeschlossen ist. Vor und hinter den beiden Spalten  $S_1$  und  $S_3$  befindet sich im evakuierbaren Gehäuse je ein Quarzfenster. Die Einrichtung für den Hochvakuumfunken ist vor dem Spalt  $S_1$  in geeigneter Weise befestigt und der Funke wird durch eine Quarzlinse auf  $S_1$  abgebildet. Ebenso wäre auf der Austrittsseite des Lichtes durch eine Quarzlinse der Spalt  $S_3$  auf dem Hochvakuum-Thermoelement abzubilden. Erforderlich sind in diesem Falle die beiden Fenster in der Nähe der Spalte  $S_1$  und  $S_3$  nicht, wenn die Einrichtung zum Evakuieren des Apparates und der beiden Vorrichtungen vor und hinter dem Ein- und Austrittsspalt ebenfalls Pumpenanschlüsse haben.

Der Monochromator kann mit *verschiedener Lichtstärke* ausgeführt werden, bei Quarzoptik soweit noch genügend großes und brauchbares Quarzmaterial zur Verfügung steht. Aber Prismen über 6 cm Höhe werden künftig noch schwer ausführbar sein.

*Anordnung mit zwei Spiegelprismen und einfacher Dispersion.* Wie bereits auf S. 766 erwähnt, liegen bei der vorbeschriebenen Konstruktion ein- und austretender Strahl in der Vertikalen um 8 mm versetzt. Für den praktischen Gebrauch des Monochromators dürfte das keinerlei Nachteile haben. Wenn aber trotzdem Wert darauf gelegt wird, daß ein- und austretende Strahlen in einer Achse liegen, dann ist das mit zwei Prismen  $P$  zu erreichen.

## Resonanzaustritt von Protonen und $\alpha$ -Teilchen.

Von **E. Wilhelmy** † in Heidelberg <sup>1)</sup>.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1937.)

Bei Kernumwandlungen durch schnelle Neutronen kontinuierlicher Energieverteilung wurden an verschiedenen Elementen diskrete Gruppen von Protonen (bei S) und  $\alpha$ -Strahlen (N, O, F, S) beobachtet. Diese Gruppen, deren Energien zwischen rund 0.5 und 5 e-MV liegen, wurden als Resonanzaustritt der Protonen bzw.  $\alpha$ -Teilchen gedeutet.

### 1. Einleitung.

Kernumwandlungen mit schnellen Neutronen sind vorzugsweise in solchen Fällen beobachtet worden, in denen das Endprodukt der Reaktion radioaktiv ist. Bei einigen Elementen, die in Gasform verfügbar sind, ist die Nebelkammermethode benutzt worden. Aus den Reichweiten und Richtungen der Bahnen der ausgesandten Teilchen und der Rückstoßkerne kann dann die Geschwindigkeit des eingefangenen Neutrons bestimmt und eine Energiebilanz aufgestellt werden. Das ist für N, O, F und Ne<sup>2)</sup> geschehen. Mit festem Al hat Klarmann<sup>3)</sup> Nebelkammerversuche durchgeführt. Infolge der Schwerfälligkeit der Wilson-Methode ist aber das statistische Material immer klein geblieben, und die Ergebnisse sind nicht sehr sicher.

Eine weitere, quantitativ bisher nicht versuchte Methode ist die einer hinreichend großen Ionisationskammer, die mit der interessierenden Substanz in Gasform gefüllt wird, in Verbindung mit einem Linearverstärker und einem registrierenden Oszillographen. Die Dimensionen der Kammer müssen derart sein, daß die bei den Umwandlungen entstehenden Teilchen ihre volle Reichweite ausnutzen können. Unter der Voraussetzung, daß auch für schwere Teilchen (Rückstoßkerne) die im Mittel zur Bildung eines Ionenpaares erforderliche Energie mit der für Protonen und  $\alpha$ -Strahlen

<sup>1)</sup> Unser Institut betrauert den plötzlichen Tod seines Mitarbeiters. Die vorliegende Untersuchung war im Juli 1937 abgeschlossen, das Manuskript lag mir im August im Entwurf vor. Ich habe es für den Druck fertiggestellt, ohne wesentliche Änderungen vorzunehmen; lediglich der Ziff. 4 habe ich eine etwas andere Fassung gegeben. (Bothe). — <sup>2)</sup> N. Feather, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 709, 1932; L. Meitner u. K. Philipp, ZS. f. Phys. **87**, 484, 1934; W. D. Harkins, D. M. Gans u. H. W. Newson, Phys. Rev. **47**, 97, 1935; G. Kirsch u. F. Rieder, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Nat. Kl. **144**, 383, 1935; T. W. Bonner u. W. M. Brubaker, Phys. Rev. **49**, 223, 1936; **50**, 781, 1936. — <sup>3)</sup> H. Klarmann, ZS. f. Phys. **95**, 221, 1935.

übereinstimmt, liefert dann jeder Ionisationsstoß die Summe von Neutronenenergie und Energietönung der betreffenden Umwandlung, von etwa auftretender  $\gamma$ -Strahlung abgesehen. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß mit dieser Methode sich rasch ein großes statistisches Material über die Umwandlungen erhalten läßt, und auch ohne direkte Kenntnis der im Einzelprozeß wirkenden Neutronenenergie Schlüsse auf den Mechanismus der Umwandlung gezogen werden können. Es wurden die folgenden Substanzen untersucht:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $SF_6$  und  $SO_2$ .

## 2. Apparatur.

Die Ionisationskammer hatte die Form eines Plattenkondensators und bestand aus zwei 1 mm dicken Messingplatten von 8 cm Durchmesser, die in einem Abstand von 4 cm innerhalb eines Messingzylinders von 13 cm Durchmesser und 9 cm Höhe, mit Bernsteindurchführungen isoliert, angebracht waren. Das zylindrische Gehäuse hatte Erdpotential. Die eine der Platten wurde mit einer Quelle konstanter Spannung (Glimmstabilisator nach Medicus) von bis zu 8 kV verbunden, die andere mit dem Gitter der Eingangsröhre des Verstärkers. Die erste Platte war in der Nähe der Mitte mit einer 0,5 mm weiten Bohrung versehen, durch welche ein auf der Außenseite der Platte befindliches, schwaches Po-Präparat ein kanalisiertes Bündel von  $\alpha$ -Strahlen in den Raum zwischen den Platten sandte. Ein Kupferscheibchen, das, durch einen Schliff von außen bedient, vor die Bohrung gedreht oder entfernt werden konnte, gestattete eine Eichung der Anordnung mit Po- $\alpha$ -Strahlen zu beliebigen Zeiten. Die beiden Kondensatorplatten waren mit 0,015 mm starker Goldfolie bedeckt, weil sich zeigte, daß die Neutronen Teilchen aus dem Messing auslösten.

Der Proportionalverstärker enthielt als Eingangsröhre eine Elektrometerröhre, die in einem Stahlkasten, getrennt von den anderen Röhren eingebaut war, zwei Verstärkungsstufen und eine Endröhre. Stahlkasten und Ionisationskammer waren mechanisch starr miteinander verbunden. Zur Abschirmung wurde das Ganze einschließlich Neutronenquelle in einem großen, mit Kupferblech ausgekleideten Kasten untergebracht.

Die Registrierung erfolgte mit Oszillographenschleifen von Siemens auf einem langen bewegten Streifen Bromsilberpapiers. Eine zweite, mit der Meßschleife in Serie geschaltete Schleife diente zur visuellen Kontrolle der Apparatur auf einer Mattscheibe.

Die Verstärkung konnte so weit getrieben werden, daß  $\alpha$ -Strahlen von Po in der Endstufe Ausschläge von 50 mA hervorriefen bei einer Schwankung der Ruhelage infolge von Mikrophon- und Schroteffekten



von unter 0,2 mA. Zur Prüfung der Linearität der Verstärkung wurde folgendes Verfahren benutzt: Die vom Stabilisator kommende Spannung für die Ionisationskammer wurde innerhalb des Abschirmkastens noch einmal durch einen hochohmigen Widerstand und einen Kondensator von 1  $\mu$ F geglättet. Die Niederspannungsseite dieses Kondensators, die normalerweise Erdpotential hatte, konnte an eine kleine, durch Spannungsteilung variable Wechselspannung gelegt werden. Die Amplitude der von dieser Spannung erzeugten Schwingung des Oszillographen wurde in Abhängigkeit von der Größe dieser Spannung gemessen. Das Ergebnis war, daß der Verstärkungsfaktor streng konstant über den ganzen in Frage kommenden Bereich war. Die gleiche Anordnung diente auch dazu, bei langen Registrierungen in halbstündigen Intervallen Kontrollen des Verstärkungsgrades vorzunehmen. Durch einen variablen Nebenschluß zu den Schleifen konnten kleine Änderungen des Verstärkungsgrades, die während langer Registrierungen gelegentlich vorkamen, kompensiert werden.

Als Neutronenquellen standen Präparate von (Rn + Be) mit bis zu 90 mC und (Po + Be) mit bis zu 30 mC zur Verfügung. Bei Verwendung der Rn-Präparate mußten zur Unterdrückung der  $\gamma$ -Strahlen zwischen Quelle und Ionisationskammer bis zu 15 cm Pb eingeschaltet werden. Die Registrierzeiten betrugen 6 bis 16 Stunden.

### 3. Ergebnisse.

*Stickstoff*<sup>1)</sup>. Mit N sind zwei Reaktionen durch Neutronen bekannt,  ${}^7\text{N}^{14}(n, p){}_6\text{C}^{14}$  erfolgt leicht mit langsamen Neutronen<sup>2)</sup> und gibt dann eine Protonengruppe von rund 0,5 e-MV. Die Umwandlung  ${}^7\text{N}^{14}(n, \alpha){}_5\text{B}^{11}$ , für die auf Grund der Kernmassen eine schwach negative Energietönung zu erwarten ist, verlangt schnelle Neutronen. Wilson-Aufnahmen dieser Reaktion lieferten positive und negative Energietönungen in einem weiten Bereich<sup>3)</sup>. Die Genauigkeit der Auswertungen dieser Wilson-Aufnahmen ist freilich nicht groß, namentlich wegen der indirekten Bestimmung der Neutronenenergien.

Es wurde reiner Stickstoff aus Natriumazid benutzt. Die Ausmessung der Registrierungen der Stickstoffumwandlungen mit (Po + Be)-Neutronen brachte das in der unteren Kurve der Fig. 1 dargestellte Ergebnis. Es ist

<sup>1)</sup> Die ersten Ergebnisse für Stickstoff wurden bereits mitgeteilt in Naturwiss. 11, 173, 1937. — <sup>2)</sup> T. W. Bonner u. W. H. Brubaker, Phys. Rev. 49, 778, 1936. — <sup>3)</sup> Vgl. Ziff. 1, a. a. O.



über der Summe der Teilchenenergien ( $E_\alpha + E_{\text{Bor}}$ ) die Anzahl der zugehörigen Oszillographenausschläge aufgetragen. Die Kurve zeigt viel Häufigkeitsmaxima bei Energiesummen von 1,42, 2,04, 2,59 und 3,21 e-MV<sup>1)</sup>. Man könnte zunächst vermuten, daß diese Gruppen die Energieverteilung

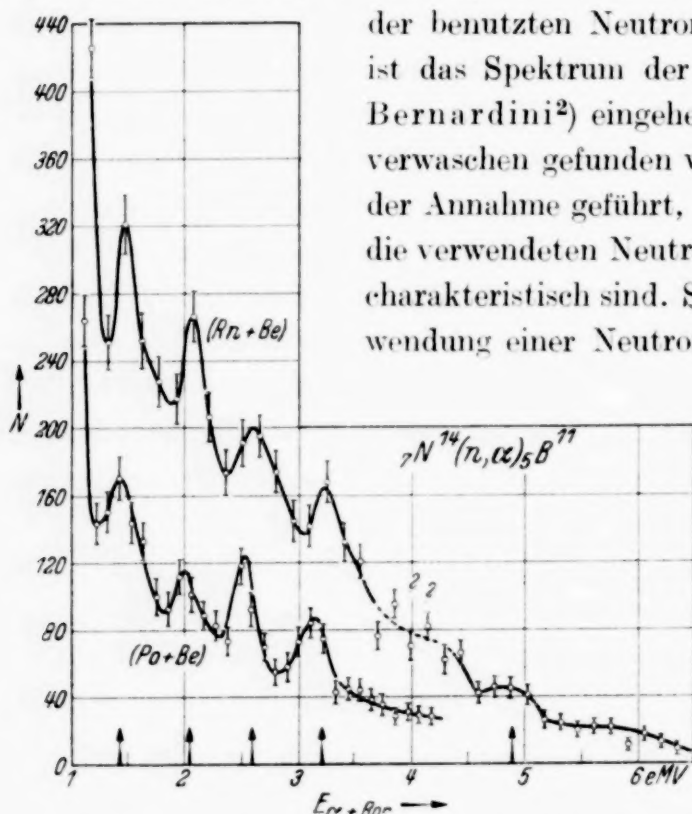


Fig. 1. Energieverteilung der Teilchen aus Stickstoff mit (Po + Be)- und (Rn + Be)-Neutronen.

der benutzten Neutronen wiedergeben. Indessen ist das Spektrum der (Po + Be)-Neutronen von Bernardini<sup>2)</sup> eingehend untersucht und als sehr verwaschen gefunden worden. Man wird daher zu der Annahme geführt, daß die Gruppen nicht für die verwendeten Neutronen, sondern für den Kern charakteristisch sind. Sie sollten also auch bei Verwendung einer Neutronenquelle anderer Energieverteilung an denselben Stellen erscheinen. Wie man aus der oberen Kurve der Fig. 1 ersieht, in der die Ergebnisse mit (Rn + Be)-Neutronen aufgetragen sind, ist das in der Tat der Fall. Mit dieser Quelle, die mehr schnelle Neutronen liefert als (Po + Be), sind noch weitere Gruppen bei

höheren Energien angedeutet, insbesondere eine bei 4,9 e-MV. In der Gegend von 4 e-MV sind Anzeichen unaufgelöster Gruppen. Eine genauere Diskussion der Entstehung der Gruppen soll in Ziff. 4 vorgenommen werden.

**Sauerstoff.** Beim O sind ebenfalls zwei Prozesse möglich:  $8\text{O}^{16}(n, p)7\text{N}^{16}$  mit einem radioaktiven Endprodukt<sup>3)</sup>, und  $8\text{O}^{16}(n, \alpha)6\text{C}^{13}$ <sup>4)</sup>. Für beide Reaktionen berechnet man aus den Massen eine stark negative Energietönung. Der erste Prozeß ist erst kürzlich durch Nachweis des 11 sec-Abfalls

<sup>1)</sup> Diese Werte weichen nur geringfügig von den früher mitgeteilten ab (Naturwiss., a. a. O.). Bei der Ermittlung der Maxima wurde der Abfall des kontinuierlichen Untergrundes nach größeren Energien zu berücksichtigt. Dieser Untergrund ist, wenigstens im Bereich kleiner Energien, auf elastischen Rückstoß der N-Kerne durch Neutronen zurückzuführen. — <sup>2)</sup> G. Bernardini u. D. Boeciarelli, Atti Accad. naz. Lincei, Rend. **23**, 265, 1936. — <sup>3)</sup> W. Y. Chang, M. Goldhaber u. R. Sagane, Nature **137**, 962, 1937. — <sup>4)</sup> L. Meitner u. K. Philipp, Naturwiss. **20**, 929, 1932; N. Feather, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 689, 1933; L. Meitner u. K. Philipp, ZS. f. Phys. **87**, 484, 1934.

des Radiostickstoffs gefunden worden. Er wird nur von sehr schnellen Neutronen ( $D + Li$ ), nicht z. B. von ( $D + Be$ ) erzeugt.

Als Ergebnis der Registrierung mit ( $Po + Be$ )-Neutronen erscheinen in Fig. 2 eine intensive Gruppe bei 0,85 e-MV, eine Stufe bei 0,65 e-MV, die wohl auch eine durch den Untergrund verzerrte Gruppe ist, und andeutungsweise ein Maximum bei 1,5 e-MV. Mit ( $Rn + Be$ )-Neutronen (Fig. 3) treten ebenfalls die Gruppen von 0,85 und 1,5 e-MV auf, sowie Andeutungen weiterer Gruppen oberhalb 2 e-MV. (Die unterste Gruppe bei 0,65 e-MV ist in dem hier viel höheren Rückstoßkontinuum verschwunden, das durch die elastische Streuung der Neutronen entsteht.) Daß es sich bei diesen Sauerstoffumwandlungen um ( $n, \alpha$ )-Prozesse handelt, wird durch die obenerwähnte Arbeit von Chang, Goldhaber und Sagane nahegelegt. Es wurden jedoch auch eigene Versuche über die Stärke der Aktivierung

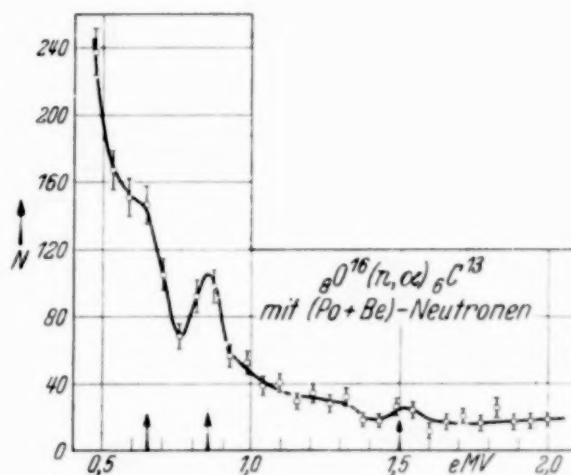


Fig. 2. Energieverteilung der Teilchen aus Sauerstoff mit ( $Po + Be$ )-Neutronen.

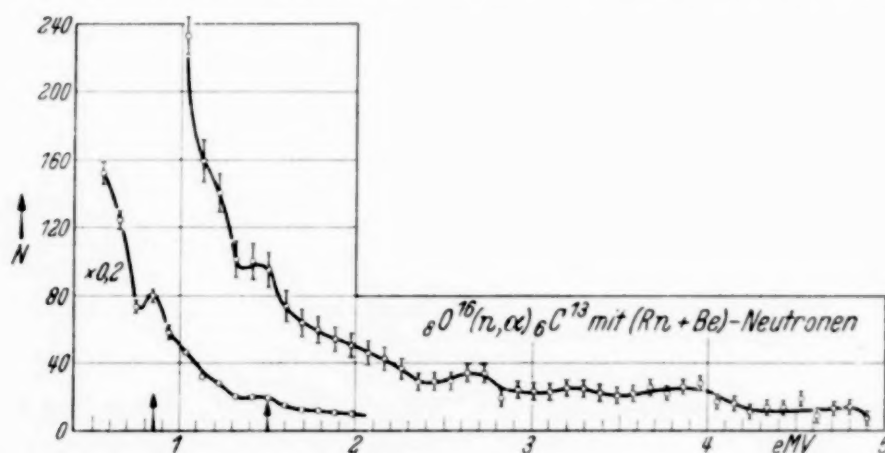


Fig. 3. Energieverteilung der Teilchen aus Sauerstoff mit ( $Rn + Be$ )-Neutronen.

von  $H_2O$  durch ( $Rn + Be$ )-Neutronen ausgeführt. Wenn die beiden Gruppen von 0,65 und 0,85 e-MV durch Protonen aus der ( $n, p$ )-Umwandlung gebildet würden, so hätte bei einem solchen Aktivierungsversuch soviel  $N^{16}$  entstehen müssen, daß 10 Elektronen pro Sekunde hätten beobachtet werden müssen, wenn man die Intensität der beiden Gruppen und die geometrischen Bedingungen berücksichtigt. In Wirklichkeit konnte keine

deutliche Aktivität beobachtet werden. Dies zeigt, daß mindestens die Gruppen bei 0,65 und 0,85 e-MV  $\alpha$ -Teilchen zuzuordnen sind. Die Möglichkeit, daß die schwache 1,5 e-MV-Gruppe aus Protonen besteht, ist nicht ausgeschlossen.

*Fluor und Schwefel.* Die gasförmige Verbindung  $\text{SF}_6$  schien geeignet, um die beiden Prozesse  ${}^{19}\text{F}(n, p){}_8\text{O}^{19}{}^1$  und  ${}^{19}\text{F}(n, \alpha){}_7\text{N}^{16}{}^2$  zu untersuchen. Bei Füllung der Ionisationskammer mit  $\text{SF}_6$  traten dann auch zahlreiche Gruppen auf [Fig. 4, obere Kurve: (Rn + Be)-Neutronen]. Drei scharfe Maxima

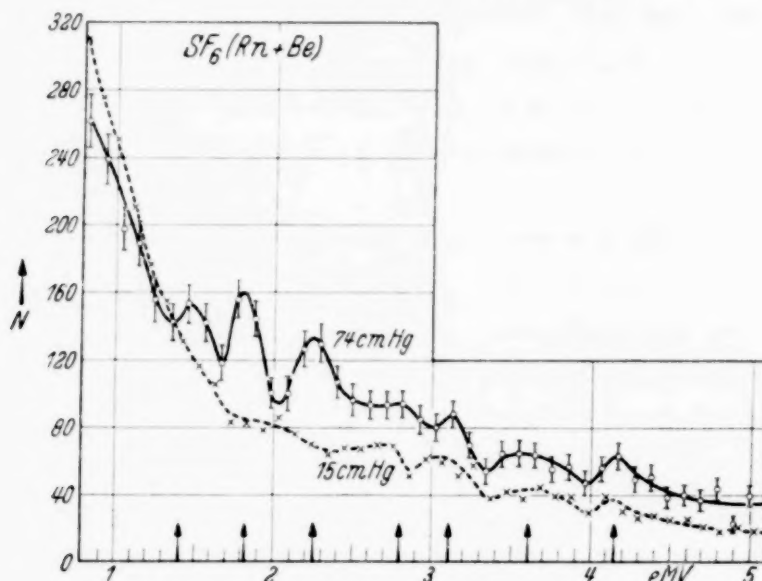


Fig. 4. Energieverteilung der Teilchen aus  $\text{SF}_6$  mit (Rn + Be)-Neutronen bei verschiedenen Kammerdrücken.

liegen bei 1,1, 1,82 und 2,25 e-MV, weitere Gruppen, die teilweise ziemlich verwaschen und weniger sicher sind, bei 2,8, 3,1, 3,6 und 4,15 e-MV.

Die Unschärfe dieser letzteren Gruppen hängt mindestens teilweise mit den Ionisations- und Rekombinationsvorgängen in dem Gas zusammen. Während z. B. in Stickstoff und in Edelgasen die negativen Elektrizitätsträger ausschließlich Elektronen sind und daher eine sehr große Beweglichkeit haben, lagern sich freie Elektronen in unedlen Gasen, namentlich Halogenverbindungen, gerne an die Molekeln an und bilden schwer bewegliche negative Ionen. Die Rekombination der Ionen verschiedenen Vorzeichens ist daher in  $\text{N}_2$  klein, in  $\text{SF}_6$  groß. Nun werden bei den Kernumwandlungen Teilchen nach allen Richtungen ausgesandt und so Ioni-

<sup>1)</sup> E. Fermi u. a., Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 868, 1935; T. Bjerge u. C. H. Westcott, Nature **134**, 286, 1934; M. E. Nahmias u. R. J. Walen, C. R. **203**, 71, 1936. — <sup>2)</sup> W. D. Harkins, D. M. Gans u. H. W. Newson, Phys. Rev. **44**, 945, 1933; **47**, 52, 1935; E. Fermi u. a., Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 483, 1934; **149**, 522, 1935.

sationskolonnen in den verschiedensten Richtungen zum elektrischen Feld in der Kammer erzeugt. Innerhalb von Kolonnen in Richtung des Feldes ist die Rekombination am größten, in Kolonnen, die senkrecht dazu verlaufen, am kleinsten. Der beobachtete Ionisationsstoß hängt also bei gegebener Energie der ionisierenden Teilchen noch von der Richtung ihrer Bahnen in der Kammer ab, und dieser Richtungseffekt ist, trotz hoher Kammerspannung, groß bei  $\text{SF}_6$ , klein bei  $\text{N}_2$ . Er ist ferner für  $\alpha$ -Teilchen wegen ihrer höheren spezifischen Ionisation größer als für Protonen. Der

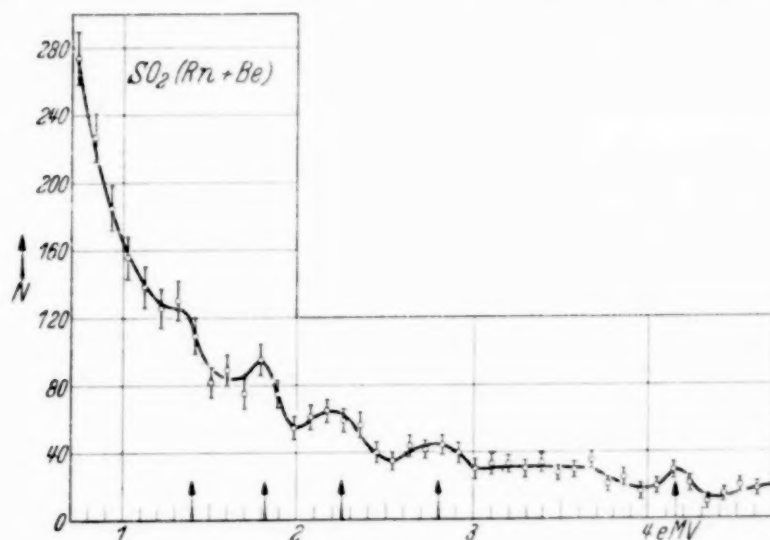


Fig. 5. Energieverteilung der Teilchen aus  $\text{SO}_2$  mit  $(\text{Rn} + \text{Be})$ -Neutronen.

Unterschied in der Schärfe der Gruppen bei den verschiedenen Gasen kann also sehr wohl durch sekundäre Effekte erklärt werden.

Auf Grund dieser Überlegungen könnte man auch vermuten, daß die drei ersten scharfen Maxima der Fig. 4 zu Protonen gehören, die übrigen Gruppen zu  $\alpha$ -Strahlen. Eine eindeutige Entscheidung wurde durch einen Druckversuch gefällt. Wenn nämlich der Druck in der Ionisationskammer so weit erniedrigt wird, daß die einer bestimmten Gruppe entsprechende Reichweite mit der größten Kammerabmessung vergleichbar wird, so muß diese Gruppe bis zur Unkenntlichkeit verwaschen werden, weil der ausgenutzte Bruchteil der Teilchenbahn sehr stark schwankt. Dies sollte für Protonen schon bei einem höheren Druck eintreten als für  $\alpha$ -Teilchen gleicher Energie, weil die Protonen um ein Mehrfaches größere Reichweiten haben. Erniedrigt man z. B. in unserem Falle den Druck auf 15 cm Hg, so berechnet sich aus den Kammerabmessungen und dem Bremsvermögen des  $\text{SF}_6$ , daß alle beobachteten Gruppen erhalten bleiben sollten, falls sie aus  $\alpha$ -Teilchen bestehen, daß dagegen alle Gruppen von  $> 1,5$  e-MV völlig eingeebnet sein sollten, falls sie aus Protonen bestehen.



Das Ergebnis eines solchen Versuches ist in der unteren Kurve der Fig. 4 dargestellt. Es sind nur noch die Gruppen bei 2,8, 3,1, 3,6 und 4,2 e-MV erkennbar. Die drei untersten Gruppen sind also Protonen, die höheren  $\alpha$ -Strahlen.

Nach Aktivitätsmessungen beim F von Bjerge und Westcott (a. a. O.) sollte der  $(n, p)$ -Prozeß nur mit  $1/20$  der Intensität des  $(n, \alpha)$ -Prozesses auftreten. Da die Intensitäten der gefundenen Gruppen nicht im Einklang damit stehen, wurde eine weitere Registrierung mit  $\text{SO}_2$ -Füllung der Kammer ausgeführt, um festzustellen, ob etwa ein Teil der Maxima zum Schwefel gehöre. Wie Fig. 5 zeigt, entspringen wirklich die drei Protonengruppen sowie mindestens die beiden  $\alpha$ -Gruppen von 2,8 und 4,2 e-MV Schwefelumwandlungen. Es bleiben also für F höchstens die beiden  $\alpha$ -Gruppen bei 3,1 und 3,6 e-MV übrig.

Von den beiden Prozessen  $^{16}\text{S}^{32}(n, p)^{15}\text{P}^{32}$  und  $^{16}\text{S}^{32}(n, \alpha)^{14}\text{Si}^{29}$  ist der erste von Fermi und Mitarbeitern<sup>1)</sup> durch Nachweis des radioaktiven  $\text{P}^{32}$  entdeckt worden. Der zweite Prozeß ist hier zum erstenmal beobachtet.

Die experimentellen Ergebnisse sind in der Tabelle 1. Spalte 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1.

| 1  | 2  | 3                 | 4                              | 5                                   | 6  | 7   |
|--|--|-------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|---|
| Umwandlung                                   | $E_{\text{beob}}$<br>(Teilchen<br>+ Rück-<br>stoßkern)<br>e-MV | Zwischen-<br>kern | Energie-<br>tönung $Q$<br>e-MV | Neutronen-<br>energie $E_n$<br>e-MV | $E_s$<br>(Teilchen<br>+ Rück-<br>stoßkern)<br>e-MV | Terme des<br>Zwischen-<br>kerns $E$<br>e-MV |
| $\text{N}^{14}(n, \alpha) \text{B}^{11}$     | 1,42   | $\text{N}^{15}$   | — 0,4                          | 1,82                                | 1,30   | 12,40                                       |
| „  | 2,04   | „                 | — 0,4                          | 2,44                                | 1,88   | 12,98                                       |
| „  | 2,59   | „                 | — 0,4                          | 2,99                                | 2,39   | 13,49                                       |
| „  | 3,21   | „                 | — 0,4                          | 3,61                                | 2,97   | 14,07                                       |
| „  | 4,9  | „                 | — 0,4                          | 5,3                                 | 4,5  | 15,6  |
| $\text{O}^{16}(n, \alpha) \text{C}^{13}$     | 0,65   | $\text{O}^{17}$   | — 2,5                          | 3,15                                | 0,46   | 6,61  |
| „  | 0,85   | „                 | — 2,5                          | 3,35                                | 0,65   | 6,80  |
| „ oder $\text{O}^{16}(n, p) \text{N}^{16} ?$ | 1,5  | „                 | ?                              | ?                                   | ?  | ?   |
|  | $> 2$  | „                 | ?                              | ?                                   | ?  | ?   |
| $\text{F}^{19}(n, \alpha) \text{N}^{16}$     | 3,1  | $\text{F}^{20}$   | + 3                            | 0,1                                 | 3,1  | 8,6   |
| „  | 3,6  | „                 | + 3                            | 0,6                                 | 3,6  | 9,1   |
| $\text{S}^{32}(n, p) \text{P}^{32}$          | 1,4  | $\text{S}^{33}$   | — 1                            | 2,4                                 | 1,3  | ~ 9,8                                       |
| „  | 1,82   | „                 | — 1                            | 2,82                                | 1,73   | 10,23                                       |
| „  | 2,25   | „                 | — 1                            | 3,25                                | 2,14   | 10,64                                       |
| $\text{S}^{32}(n, \alpha) \text{Si}^{29}$    | 2,8  | $\text{S}^{33}$   | + 1                            | 1,8                                 | 2,7  | ~ 14,6                                      |
| „  | 4,15   | „                 | + 1                            | 3,15                                | 4,0  | 15,9  |

<sup>1)</sup> E. Fermi u. a., Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 483, 1934.



#### 4. Deutung der Ergebnisse.

Das Hauptergebnis der beschriebenen Versuche besteht darin, daß bei Kernumwandlungen durch schnelle Neutronen diskrete Gruppen von geladenen Teilchen auftreten, deren Energien charakteristisch für den betreffenden Kern sind. Charakteristische Teilchenenergien sind seit langem beobachtet worden für den Fall der Umwandlung *mittels* geladener Teilchen. Man deutet diesen Vorgang bekanntlich als „Resonanzeindringung“ durch den Potentialwall des Kerns von außen her. So liegt es nahe, die hier beobachtete Erscheinung als den umgekehrten Vorgang aufzufassen, nämlich als „Resonanzaustritt“ geladener Teilchen aus dem Innern des Kerns her.

Es wird sich zeigen, daß man den Einzelheiten der hier beobachteten Vorgänge am besten gerecht wird an Hand der kürzlich von Bohr<sup>1)</sup> entwickelten Vorstellungen über den Ablauf von Kernreaktionen. Diese Vorstellungen sollen daher gleich der Diskussion zugrunde gelegt werden. Das wesentliche daran ist, daß solche Reaktionen in zwei zeitlich getrennten Stufen ablaufen. Zuerst wird das eingeschossene Teilchen angelagert, wobei seine kinetische Energie sich auf eine größere Zahl von Kernbestandteilen verteilt; so entsteht ein in komplizierter Weise angeregter „Zwischenkern“, dessen Lebensdauer endlich, d. h. größer als die bloße Durchquerungszeit des Teilchens ist. In Spalte 3 der Tabelle I sind die jeweiligen Zwischenkerne angegeben. Dieser angeregte Zwischenkern kann entweder unter  $\gamma$ -Emission in den Grundzustand übergehen (Einfangprozeß), oder es konzentriert sich die ganze Anregungsenergie (oder ein wesentlicher Teil davon) auf ein Teilchen, so daß dieses den Kern verlassen kann (Austauschprozeß, elastische oder unelastische Streuung).

Wegen der erheblichen Lebensdauer des Zwischenkerns sind seine Anregungszustände scharf. Daher hat das austretende Teilchen eine definierte Energie; dies ist die beobachtete Resonanzenergie. Aus demselben Grunde muß übrigens auch die Energie des umwandelnden Neutrons scharf definiert sein; daher ist im Prinzip die Austrittsresonanz des geladenen Teilchens identisch mit einer Eindringungsresonanz des umwandelnden Neutrons<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> N. Bohr, Nature **137**, 344, 1936. — <sup>2)</sup> Diskussionsbemerkung von Bohr auf dem Pariser Kongreß. Es ist allerdings nicht unwahrscheinlich, daß es außer den hier wirksamen Resonanzstellen der Neutronenenergie noch weitere gibt, an welche *nicht* die Auslösung von geladenen Teilchen gebunden ist; dann gibt sich in den Austrittsresonanzen nur ein Teil der möglichen Anregungszustände des Zwischenkerns zu erkennen.

Den verschiedenen beobachteten Resonanzgruppen eines Kerns können entweder verschiedene Anregungszustände des Zwischenkerns oder verschiedene Anregungszustände des umgewandelten Endkerns entsprechen. Wir werden das erstere annehmen und speziell so rechnen, daß in allen Fällen der zurückbleibende Endkern im Grundzustand ist. Diese Annahme, die sich später rechtfertigen wird, bietet den Vorteil, daß man die Energietönung  $Q$  der Reaktion aus den Massen berechnen kann (Tabelle 1, Spalte 4). Die Differenz der Spalten 2 und 4 stellt jetzt offenbar die Resonanzenergie  $E_n$  des umwandelnden Neutrons dar <sup>1)</sup> (Spalte 5). Jetzt kann man leicht die wirkliche Anregungsenergie  $E_x$  des Zwischenkerns, bezogen auf die Teilchenenergie Null angeben; hierzu braucht man nur die beobachtete Energie (Spalte 2) auf den Schwerpunkt des ganzen Systems umzurechnen (Spalte 6). Schließlich erhält man die Anregungsenergie des Zwischenkerns, bezogen auf dessen *Grundzustand*, indem man zu Spalte 6 noch die aus den Massen berechnete Bindungsenergie eines  $\alpha$ -Teilchens bzw. Protons im Zwischenkern hinzurechnet; diese in Spalte 7 aufgeführten Zahlen  $E$  bedeuten dann die eigentlichen „Terme“ des Zwischenkerns. Sie haben geringere absolute Genauigkeit als die in Spalte 2 und 6.

Diese Terme des Zwischenkerns haben im Mittel nur einen Abstand von etwa 0,6 e-MV, sie liegen also ziemlich dicht. Dies ist verständlich, weil die Terme recht hoch über dem Grundterm liegen, denn nach der Bohrschen Vorstellung soll die Termdichte allgemein nach oben hin rasch zunehmen. Wollte man andererseits die verschiedenen Resonanzgruppen, die bei einem Kern beobachtet wurden, so deuten, daß sie zu demselben Zustand des Zwischenkerns, aber zu verschiedenen Anregungsstufen des Endkerns gehören, so würde man wohl, nach den Erfahrungen von anderen Umwandlungstypen her, im allgemeinen einen größeren Abstand der Gruppen erwarten. Daher ist anzunehmen, daß die hier getroffene Zuordnung der Gruppen zum Zwischenkern in den meisten Fällen richtig ist.

Eine unmittelbare experimentelle Entscheidung dieser Frage war im Falle des Stickstoffs möglich. Wenn der entstehende Borkern im Grundzustand ist, und *nur* dann muß es möglich sein, die genaue Umkehrung des Prozesses zu beobachten, indem man Bor mit  $\alpha$ -Strahlen beschießt und die  $\alpha$ -Eindringungsresonanzen an der Neutronenemission feststellt [ $B^{11}(\alpha, n)N^{14}$ ]. Diese Resonanzenergien müssen dann mit den hier beobachteten Austrittsresonanzen übereinstimmen, wenn man die Schwerpunkts-

<sup>1)</sup> Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Zwischenkern keinen Strahlungsübergang vor der Teilchenemission macht.

bewegung berücksichtigt. Maurer<sup>1)</sup> hat diesen Versuch durchgeführt und gefunden, daß mindestens drei von den vier ersten Resonanzen an den erwarteten Stellen auftreten; bei der vierten ist die Abweichung etwas größer, die fünfte Resonanzstelle lag außerhalb des Beobachtungsbereichs.

Die Fälle, daß eine Neutronenumwandlung auch in umgekehrter Richtung beobachtet werden kann, werden selten sein. Daher wird das hier beschriebene Verfahren häufig das einzig mögliche sein, die Anregungszustände gewisser Zwischenkerne experimentell zu ermitteln. Allerdings wird eine sichere Zuordnung der Gruppen im allgemeinen erst möglich sein, wenn man über homogene Neutronen beliebiger Energie verfügt.

Die hier gegebene Deutung der Gruppen ist vollkommen analog der Deutung der „weitreichenden“  $\alpha$ -Strahlen bei den *spontan* radioaktiven C'-Körpern.

Die Breite der beobachteten Resonanzmaxima erklärt sich größtenteils schon daraus, daß homogene Strahlen Ausschläge von schwankender Größe geben, wie die Eichversuche mit Po- $\alpha$ -Strahlen zeigten (vgl. auch Ziff. 3). Die wirkliche Breite der Terme des Zwischenkerns muß erheblich kleiner sein.

Bemerkenswert ist noch im Falle des Stickstoffs, daß scharfe Resonanzgruppen auftreten mit Energien, die dicht unter oder sogar über dem Potentialwall des Kerns liegen. Diese Tatsache zeigt sich auch unmittelbar bei dem Umkehrprozeß<sup>2)</sup>. Die Erscheinung ist nach dem alten Zweikörpermodell nicht verständlich, wohl aber nach der hier zugrunde gelegten neueren Vorstellung von Bohr, wonach die Anregungsenergie eines Kerns sich im allgemeinen auf eine größere Zahl von Kernteilchen verteilt, so daß gewissermaßen jedes einzelne für längere Zeit unter der Schwelle bleiben kann und ein langlebiger und scharf definierter Zustand entsteht.

*Zusammenfassung.* Bei einigen  $(n, \alpha)$ - und  $(n, p)$ -Prozessen wurden Austrittsresonanzen für die entstehenden geladenen Teilchen beobachtet. Die Erscheinung wird auf der Grundlage der neuen Vorstellungen von Bohr diskutiert. Unter plausiblen Annahmen lassen sich aus den Meßergebnissen Anregungsterme der durch den Neutroneneinfang entstehenden Zwischenkerne berechnen (Tabelle I). In vielen Fällen wird dies der einzige praktische Weg sein, diese Terme zu ermitteln.

Heidelberg, Inst. f. Phys. am Kaiser Wilhelm-Inst. f. med. Forschung.

<sup>1)</sup> W. Maurer, ZS. f. Phys. **107**, 721, 1937. — <sup>2)</sup> W. Maurer, a. a. O.; dasselbe zeigt sich in Messungen von E. Fünfer über die  $(\alpha, n)$ -Umwandlung des Stickstoffs (Vortrag auf dem Physikertag Bad Kreuznach).

## Raman-Spektren einiger Diacylamine.

Von **B. V. Thosar**, M. Sc. College of Science, Nagpur (C. P.) India.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. August 1937.)

Die Ergebnisse für die Untersuchung des Raman-Effektes von Di-iso-butylamin, Di-n-propyl- und Di-iso-propylamin, Diamyl- und Diallylamin werden beschrieben. Es wird gezeigt, daß sich die Raman-Verschiebungen im Spektrum eines Di-iso-amins zahlenmäßig von denen der entsprechenden normalen Diamine unterscheiden. Diallylamin zeigt wegen der vorhandenen Doppelbindung interessante Abweichungen. Eine verbreiterte diffuse Bande bei  $2920\text{ cm}^{-1}$  wird wahrscheinlich durch  $\text{C} \longleftrightarrow \text{H}$ -Schwingung bedingt sein, bei der das schwingende Kohlenstoffatom außerdem an drei andere Kohlenstoffatome gebunden ist. Die Raman-Frequenzen eines Diacylamin-Moleküls unterscheiden sich zahlenmäßig von denen eines entsprechenden Monoacylamins.

*Einleitung.* In früheren Arbeiten sind die Raman-Spektren von vielen aliphatischen Aminen der Form  $\text{R}-\text{NH}_2$  untersucht worden, und auch von einigen Diacylaminen  $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R} \end{smallmatrix} \text{H}$ , nämlich von Dimethyl-, Diäthyl- und Dibutyl-(normal)-aminen. Vor kurzer Zeit hat Edsall<sup>1)</sup> auf Grund der Beobachtungen von Venkateswaran<sup>2)</sup> und Bhagavantam die Schwingungen des gewinkelten dreiatomigen Moleküls betrachtet. Er hat drei Frequenzen den drei charakteristischen Schwingungsformen des Moleküls zugeordnet, der symmetrischen, der antisymmetrischen und der Deformationsschwingung. Es schien deshalb recht interessant zu sein, die Spektren der Diacylamine zu untersuchen, bei denen längere Ketten aus Kohlenstoffatomen im Molekül an die  $>\text{NH}$ -Gruppe gebunden sind. Hierbei bilden die beiden Bindungen der Kohlenstoffatome mit dem Stickstoffatom miteinander einen Winkel, der wahrscheinlich dem entsprechenden im Dimethylamin ähnlich ist. Infolgedessen liegt das Interesse der Arbeit über den Raman-Effekt dieser mehr komplexen Amine nicht so sehr bei den  $\text{N} \longleftrightarrow \text{H}$ -Schwingungen, die bei unserem Übergang von Monoacyl- zu Diacylaminen ungeändert bleiben, sondern hauptsächlich bei den Frequenzen der Schwingungen  $\text{C} \longleftrightarrow \text{C}$ ,  $\text{C} \longleftrightarrow \text{H}$  und  $\text{C} \longleftrightarrow \text{N}$ .

*Experimenteller Teil.* Die untersuchten Flüssigkeiten, für deren Reinheit garantiert wurde, wurden im Vakuum destilliert. Das Licht eines Quecksilberbogens wurde auf die Röhre mit der Flüssigkeit konzentriert. Zur Absorption der Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 4046\text{ \AA}$ , die sonst

<sup>1)</sup> J. T. Edsall, Journ. Chem. Phys. **5**, 225, 1937. — <sup>2)</sup> S. Venkateswaran an Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **5**, 129, 1930.



eine Schwärzung der Platten durch Fluoreszenz hervorgerufen hätte, war ein Filter mit einer Natriumnitritlösung vorgeschaltet worden. Das senkrecht gestreute Licht wurde auf den Spalt eines Fuess-Spektrographen gesammelt. Zur Aufnahme der Spektren wurden hochempfindliche „Golden-iso-zenith“-Platten benutzt. Die Expositionszeit betrug immer etwa 18 Stunden.

Tabelle 1.

Erregerlinie  $\lambda$  4358,  $b$  = breit,  $d$  = diffus.

| Verfasser        |             | Kohlrausch            |             | Verfasser        |             | Kohlrausch            |             |
|------------------|-------------|-----------------------|-------------|------------------|-------------|-----------------------|-------------|
| Di-iso-butylamin | Inten-sität | Normales Di-butylamin | Inten-sität | Di-iso-butylamin | Inten-sität | Normales Di-butylamin | Inten-sität |
| 266              | 2           |                       |             | 1100             | 4           | 1048                  | 3           |
| 292              | 2           |                       |             | 1126             | 5 $b$       | 1130                  | 1           |
| 368              | 1           |                       |             | 1179             | 5 $b$       | 1160                  | 1           |
| 424              | 2           | 479                   | 3           | 1294             | 4           | 1263                  | 0           |
| 828              | 5           | 765                   | 5           | 1336             | 4           | 1299                  | 0           |
|                  |             | 805                   | 5           | 1456             | 6 $b$       | 1344                  | 1           |
| 958              | 5           | 917                   | 3           |                  |             | 1376                  | 1           |
|                  |             | 996                   | 3           | 2867             | 6           | 1439                  | 7           |
|                  |             |                       |             | 2928             | 5 $b d$     |                       |             |
|                  |             |                       |             | 2972             | 6           |                       |             |

Tabelle 2.

| Di-n-propylamin               |             | Di-iso-propylamin             |             |
|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
| $\lambda$ in cm <sup>-1</sup> | Inten-sität | $\lambda$ in cm <sup>-1</sup> | Inten-sität |
| 323                           | 2           |                               |             |
| 364                           | 2           | 318                           | 4           |
| 407                           | 2           | 434                           | 1           |
| 472                           | 1           | 482                           | 4           |
| 854                           | 1           | 829                           | 5           |
| 907                           | 2           | 848                           | 5           |
| 968                           | 2           | 935                           | 4           |
| 1034                          | 2           |                               |             |
| 1124                          | 3 $b$       | 1124                          | 3 $b$       |
|                               |             | 1190                          | 3           |
| 1296                          | 3           | 1335                          | 3           |
| 1356                          | 1           |                               |             |
| 1390                          | 1           |                               |             |
| 1450                          | 5 $b$       | 1453                          | 6 $b$       |
| 2864                          | 5           | 2867                          | 5           |
| 2920                          | 4 $b d$     | 2920                          | 5 $b$       |
| 2972                          | 6           | 2972                          | 6           |

Tabelle 3.

| Di-iso-amylamin               |             | Di-allylamin                  |             |
|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
| $\lambda$ in cm <sup>-1</sup> | Inten-sität | $\lambda$ in cm <sup>-1</sup> | Inten-sität |
| 356                           | 1           | 352                           | 2           |
| 407                           | 1           | 387                           | 2           |
| 771                           | 4           |                               |             |
| 828                           | 4           |                               |             |
| 908                           | 1           | 922                           | 3           |
| 956                           | 4           | 996                           | 1           |
| 985                           | 1           |                               |             |
| 1059                          | 1           |                               |             |
| 1156                          | 3 $b$       |                               |             |
| 1170                          | 5           | 1234                          | 2 $b$       |
| 1295                          | 4           | 1292                          | 5           |
| 1339                          | 4           | 1420                          | 3           |
| 1454                          | 8 $b$       | 1445                          | 7           |
|                               |             | 1460                          | 2           |
| 2725                          | 2           |                               |             |
| 2867                          | 6           | 2807                          | 3           |
| 2920                          | 5 $b d$     |                               |             |
| 2972                          | 6           | 3023                          | 3           |
|                               |             | 3083                          | 4           |
| 3224                          | 1           |                               |             |



*Ergebnisse.* Die beobachteten Frequenzen in den Spektren der für Amine: Di-iso-butylamin, Di-n- und Di-iso-propylamin und Diallylamin sind in den Tabellen zusammengestellt. Die Raman-Spektren dieser Amine sind in der Figur gegeben.

*Diskussion der Ergebnisse.* Abgesehen von der Frequenzgruppe der  $C \longleftrightarrow H$ -Valenzschwingungen bei  $2900\text{ cm}^{-1}$  und der  $C \longleftrightarrow H$ -Deformationsfrequenz bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  haben die meisten anderen Frequenzverschiebungen bei dem Übergang von einem zum anderen Amin sehr verschiedene Werte, obwohl die einzelnen Spektren ähnlich sind. Im allgemeinen lassen sich drei Gruppen von Raman-Linien bei diesen Spektren unterscheiden, eine im Gebiet von  $250$  bis  $450\text{ cm}^{-1}$ , die anderen beiden bei etwa  $900\text{ cm}^{-1}$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Nach der üblichen Anschauung<sup>1)</sup> entsprechen diese Frequenzgruppen der  $C \longleftrightarrow C$ -Deformationschwingung, der  $C \longleftrightarrow C$ -Valenzschwingung, der  $C \longleftrightarrow N$ -Valenzschwingung. Da keins der hier betrachteten Moleküle eigentlich als „dreiatomig“ angesehen werden kann, weil zwei komplexe Kohlenstoffatomketten unter einem Winkel an das N-Atom gebunden sind, ist es interessant festzustellen, daß die drei charakteristischen Frequenzen des gewinkelten dreiatomigen Moleküls von Dimethylamin nach Zuordnung von Edsall<sup>2)</sup> in der Nähe dieser drei Frequenzen liegen, nämlich die Deformationsfrequenz bei  $390\text{ cm}^{-1}$ , die symmetrische Valenzfrequenz bei  $931\text{ cm}^{-1}$  und die antisymmetrische bei  $1078\text{ cm}^{-1}$ .

Die Raman-Spektren des Diallylamins zeigen einige interessante Abweichungen. Die  $C \longleftrightarrow H$ -Deformationsfrequenzlinie bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  ist hierbei deutlich doppelt. Es gibt auch starke Linien oberhalb von  $3000\text{ cm}^{-1}$ , die der  $C \longleftrightarrow H$ -Schwingung und der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen dieses ungesättigten Moleküls zuzuordnen sind. Die starke Linie bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  gehört sicherlich zu der Schwingung der beiden Kohlenstoffatome mit Doppelbindung.

Bei dem Vergleich von Kohlrauschs<sup>3)</sup> Werten für normales Dibutylamin mit denen des entsprechenden, hier untersuchten Iso-amins findet man, daß die Raman-Verschiebungen des Iso-Amins, abgesehen von den Frequenzen der  $C \longleftrightarrow H$ -Schwingungen bei  $2900$  und  $1450\text{ cm}^{-1}$ , Werte haben, die sich stark von denen des normalen Amins unterscheiden. Dasselbe Ergebnis erhält man bei einem Vergleich der Raman-Frequenzen von Di-n-propyl und Di-iso-propylamin.

<sup>1)</sup> Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, 5. Aufl., II, S. 1028 bis 1031. — <sup>2)</sup> J. T. Edsall, Journ. Chem. Phys., **5**, 225, 1937. — <sup>3)</sup> Kohlrausch u. Köppl, Wien. Ber. IIb, **143**, 527, 1934.

Eine genaue Untersuchung der Liniengruppen bei  $2900\text{ cm}^{-1}$  oberhalb von  $\lambda = 4916\text{ \AA}$  in den in der Fig. 1 wiedergegebenen Spektren zeigt einige interessante Unterschiede. Es ist zu erkennen, daß sich die diffuse Bande

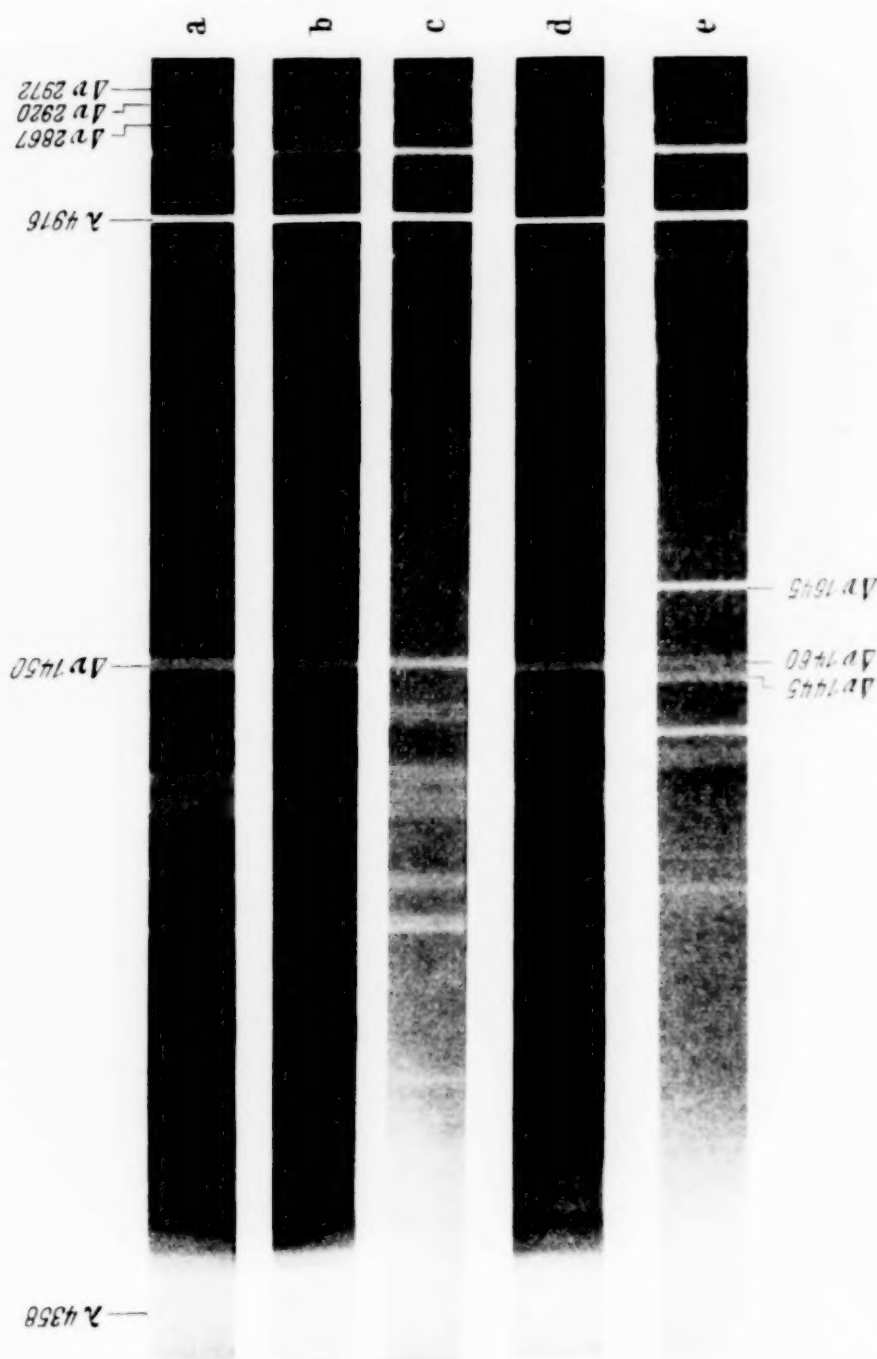


Fig. 1. Raman-Spektren von a: Di-iso-butylamin, b: Di-n-propylamin, c: Di-iso-propylamin, d: Di-iso-amylamin, e: Di-allylamin.

bei  $2920\text{ cm}^{-1}$  über das ganze Gebiet zwischen den Linien bei  $2867\text{ cm}^{-1}$  und  $2972\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von Di-iso-butyl- und Di-iso-amylamin erstreckt. Sie ist nicht im Spektrum des Diälylamins vorhanden, aber in den Spektren der beiden Dipropylamine als deutliche Bande von den Linien bei  $2867$  und  $2972\text{ cm}^{-1}$  getrennt zu erkennen. Dies scheint zu beweisen,

daß die größere Unschärfe und Verbreiterung der Bande bei 2920 cm<sup>-1</sup> zu der Gruppe (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · CH · CH<sub>2</sub> gehört, die nur in den Molekülen der Di-iso-butyl- und Di-iso-amylamine, nicht aber in den anderen auftritt. Diese verbreiterte Bande wird wahrscheinlich durch die C ↔ H-Schwingung verursacht, bei der das schwingende Kohlenstoffatom an drei anderen

Kohlenstoffatome gebunden ist. Denn die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$  ist für eine

Kette der Form (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · CH · CH<sub>2</sub> charakteristisch. Die Linie bei 3224 cm<sup>-1</sup>, die wahrscheinlich durch die N ↔ H-Schwingung entsteht, ist nur schwach in den überexponierten Aufnahmen des Spektrums von Diamylamin zu sehen. Teilweise wird dies erklärt durch die Unempfindlichkeit der benutzten Platten für das Gebiet oberhalb von  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ , in das diese stark verschobene Linie fällt; außerdem ist aus den Beobachtungen von Kohlrausch<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern zu ersehen, daß bei dem Übergang vom Monoacyl- zu den entsprechenden Diacylaminen eine fortschreitende Schwächung der N ↔ H-Schwingung zu bemerken ist. Weiter tritt eine beträchtliche Intensitätsverringerung der N ↔ H-Schwingung ein, wenn wir von den Dimethyl- zu den Diäthyl- und Dibutylaminen übergehen.

Ein Vergleich der obengenannten Werte für die Frequenzverschiebungen der fünf Diacylamine mit denen der entsprechenden Monoacylamine, die von Kohlrausch<sup>2)</sup> und anderen gegeben wurden, zeigt, daß, obwohl sie größenordnungsgemäß gleich sind, die Zahlenwerte der verschiedenen Frequenzen für die beiden Gruppen im Gebiet von 250 bis 1400 cm<sup>-1</sup> jedoch nicht übereinstimmen. Hieraus ist zu schließen, daß durch die Bindung einer anderen ähnlichen Kohlenstoffkette an das Stickstoffatom des Moleküls eine Änderung in den Schwingungsfrequenzen eintritt.

Mit der Absicht, noch einige der in dieser Diskussion aufgetretenen Fragen zu klären, ist eine Untersuchung über Raman-Spektren von anderen Gliedern dieser Verbindungsgruppe begonnen worden.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. C. V. Raman, in dessen Laboratorium in Bangalore ein Teil der experimentellen Arbeit ausgeführt werden durfte, Herrn Dr. V. N. Thatte, der freundlicherweise die Flüssigkeiten zur Verfügung stellte, und der Nagpur-Universität für ein Versuchsstipendium.

<sup>1)</sup> Kohlrausch u. Köppl. Wien Ber. Hb. **143**, 527, 1934. — <sup>2)</sup> Dadiou u. Kohlrausch, Wien. Ber. Ha. **139**, 459, 1930; (Dadiou, Pongretz u. Kohlrausch, ebenda **141**, 267, 1932.

# Berechnung der van der Waalsschen Wechselwirkung von edelgasartigen Ionen mit Berücksichtigung des Elektronenaustausches.

Von **Th. Neugebauer** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1937.)

Es wird eine Methode zur Berechnung der van der Waalsschen Kräfte angegeben, bei der sowohl die Kenntnis der Polarisierbarkeiten, wie die Berechenbarkeit der Elektronenverteilung im Grundzustande ausgenutzt wird. Die Ergebnisse werden mit den Näherungsformeln von London, Kirkwood u. a. verglichen. Die van der Waalsschen Energien der Alkalihalogenide im NaCl- und CsCl-Typ werden nach der neuen Formel berechnet, wobei es sich zeigt, daß auch bei einigen Rubidiumhalogeniden bei tiefen Temperaturen das CsCl-Gitter das stabile sein muß im Einklang mit dem experimentellen Befunde von Wagner und Lippert. Zuletzt wird noch darauf hingewiesen, daß die Berechnung der höheren Näherungen im Kristallgitter mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden ist, weil die dafür wesentlichen Teile der Elektronenwolke schon ganz außerhalb der Goldschmidtschen Ionenradien liegen.

*Einleitung.* Bekannterweise kann man die Wechselwirkung der Elektronen von zwei Atomen oder Molekülen (Dispersionseffekt), abgesehen von dem Falle zweier Wasserstoffatome, nicht nach der genauen Formel

$$E_W = - \frac{6}{R^6} \sum_{mn} \frac{|z_1(0m)|^2 \cdot |z_2(0n)|^2}{h \{r_1(m0) + r_2(n0)\}}, \quad (1)$$

in der  $z_1(0m)$  und  $z_2(0n)$  Matrizen-elemente und  $r_1(m0)$  und  $r_2(n0)$  Eigenfrequenzen bedeuten,  $R$  die Entfernung der Atome ist und die Indizes 1 und 2 sich auf die zwei Atome beziehen, berechnen, weil die in (1) vorkommenden Größen nicht genügend bekannt sind. Wir sind darum auf Näherungsformeln angewiesen; so eine wurde zuerst von London<sup>1)</sup> angegeben, dieselbe lautet

$$E_W = - \frac{1}{R^6} \frac{3}{2} \frac{h r_1 r_2 \alpha_1 \alpha_2}{r_1 + r_2}, \quad (2)$$

wo  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  Polarisierbarkeiten und  $r_1$  und  $r_2$  gewisse Mittelwerte der Eigenfrequenzen bedeuten, wofür man meistens die Ionisierungsenergien oder bei negativen Ionen die Elektronenaffinitätsenergien einsetzt.

<sup>1)</sup> F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) 11, 222, 1930.

Eine andere Näherungsformel haben Slater und Kirkwood<sup>1)</sup> angegeben und dieselbe hat dann noch Kirkwood<sup>2)</sup> weiter vervollkommen:

$$E_W = - \frac{1}{R^6} \frac{8}{9} \frac{I_0 [\overline{\Sigma r_1^2}]^2 [\overline{\Sigma r_2^2}]^2}{N_2 \Sigma r_1^2 + N_1 \Sigma r_2^2}. \quad (3)$$

$I_0$  bedeutet hier die Ionisationsenergie des Wasserstoffatoms,  $\overline{\Sigma r_1^2}$  und  $\overline{\Sigma r_2^2}$  die über die zwei Elektronenwolken gemittelten Werte von  $r^2$  und  $N_1$  und  $N_2$  die Zahl der Elektronen. Diese Kirkwoodsche Formel wurde zuerst von Hellmann<sup>3)</sup> erweitert, indem er auch noch den Umstand berücksichtigt hat, daß die Elektronenwolken in Schalen aufgeteilt sind. Die daraus folgenden Korrekturen sind jedoch meistens nicht bedeutend, weil ja die Polarisations- und ähnliche Erscheinungen fast nur von der äußersten abgeschlossenen Schale verursacht werden und außerdem auch unter der Genauigkeitsgrenze der Näherungsformeln liegen<sup>4)</sup>. Nur im Falle solcher Atome, die eine abgeschlossene  $d$ -Schale besitzen, können die Abweichungen bedeutend werden.

Eine viel wichtigere Vervollkommenung von (3), nämlich die Mitberücksichtigung des Elektronenaustausches, stammt von Buckingham<sup>5)</sup> her.

Die Londonsche Formel nutzt die empirische Kenntnis der Polarisierbarkeiten, die von Kirkwood dagegen die theoretische Berechenbarkeit von  $\overline{r^2}$  aus. Es ist jedoch, wie vom Verfasser gezeigt wurde, möglich, die Berechnungsmethode dadurch weiter zu vervollkommen, daß man die Kenntnis beider Größen benutzt<sup>6)</sup>. Die quantenmechanische Formel für die Polarisierbarkeit läßt sich nach einem bekannten matrizentheoretischen Satze folgendermaßen schreiben:

$$\alpha = 2 \sum \frac{|z(0n)|^2}{h\nu(n0)} = 2 \frac{z^2(00)}{h\bar{\nu}} = \frac{2}{3} \frac{r^2(00)}{h\bar{\nu}}, \quad (4)$$

wo  $\bar{\nu}$  einen Mittelwert der Frequenzen bedeutet. Da  $\alpha$  empirisch bekannt und  $r^2(00)$  aus der diamagnetischen Suszeptibilität oder auch theoretisch berechenbar ist (auf die Berücksichtigung des Austausches kommen wir

<sup>1)</sup> J. C. Slater u. J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **37**, 682, 1931. — <sup>2)</sup> J. G. Kirkwood, Phys. ZS. **33**, 57, 1932. — <sup>3)</sup> H. Hellmann, Acta Physicochemica URSS. **2**, 273, 1935. — <sup>4)</sup> Wie unbedeutend und gegenstandslos diese Korrektur ist, ist z. B. daraus zu ersehen, daß sich die Wechselwirkungsenergie von zwei Cl-Ionen danach nur um 0,6% ändert. — <sup>5)</sup> R. A. Buckingham, Proc. Roy. Soc. London (A) **160**, 94 u. 113, 1937. — <sup>6)</sup> Th. Neugebauer u. P. Gombás, ZS. f. Phys. **89**, 480, 1934; Th. Neugebauer, ZS. f. phys. Chem. (B) **35**, 129, 1937 und Math. u. Naturwiss. Anzeiger d. Ung. Akad. d. Wiss. **55**, 410, 1936.



noch weiter unten zurück), so kann man aus (4)  $\bar{r}$  berechnen. Ganz analog können wir auch (1) umformen und erhalten

$$E_W = - \frac{1}{R^6} \frac{2}{3} \frac{r_1^2(00) r_2^2(00)}{h(r_1 + r_2)} = - \frac{1}{R^6} c_{12}, \quad (5)$$

wenn wir annehmen, daß wir für  $\bar{r}_1$  und  $\bar{r}_2$  die aus der Polarisierbarkeit berechneten Frequenzmittelwerte einsetzen können, so ist jede in (5) eingehende Größe bekannt.

Die Genauigkeit der besprochenen drei Näherungsformeln können wir so am leichtesten miteinander vergleichen, daß wir dieselben auf dem Falle von zwei Wasserstoffatome anwenden und mit dem von Eisenschitz und London<sup>1)</sup> mit Hilfe der exakten Formel (1) berechneten Werte

$$E_W = - \frac{6,47}{R^6} \frac{e^2}{a_H} \quad (6)$$

vergleichen. Tatsächlich erhalten wir für die in (6) stehende numerische Konstante aus (2), (3) und (5) der Reihe nach 7,677, 6,00 und 6,792. Diese Werte sind von (6) um 19, 7,3 und 4,9% verschieden. Andererseits liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß (5) für elektronenreiche Atome oder Ionen eine schlechtere Näherung als für Wasserstoff wäre, wenn wir nur die dort stehenden Matrizen-elemente unter Berücksichtigung des Austausches genügend genau berechnen können.

§ 1. Wie wir es schon erwähnt haben, ist die Aufteilung der Elektronenwolke in die verschiedenen Schalen in unserem Falle bedeutungslos, weil ja erstens für die Polarisationserscheinungen fast ausschließlich nur die äußerste Schale verantwortlich ist und zweitens weil man die hier auftretenden Matrizen-elemente bei elektronenreichen Atomen sowieso nicht mit so großer Genauigkeit berechnen kann, daß die erwähnte Korrektur daneben bedeutend sein könnte. Mit Atomen, die eine abgeschlossene *d*-Schale besitzen, beschäftigen wir uns in dieser Arbeit nicht.

Zur Berechnung der Austauschglieder verfahren wir folgendermaßen: Die in (5) stehenden Matrizen-elemente haben die folgende Bedeutung:

$$r^2(00) = 3 \int \Psi (\Sigma z)^2 \bar{\Psi} d\tau,$$

wo die Summation sich auf alle Elektronen des fraglichen Atoms bezieht und  $\Psi$  die antisymmetrische Eigenfunktion aller Elektronen im Grundzustande bedeutet. Also

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (7)$$

<sup>1)</sup> R. Eisenschitz u. F. London, ZS. f. Phys. **60**, 491, 1930.

Daraus folgt:

$$\frac{1}{3} r^2(00) = \int \Psi (\Sigma z)^2 \bar{\Psi} d\tau = \int \Psi \sum_{i=1}^N z_i^2 \bar{\Psi} d\tau + \int \Psi \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} z_i z_k \bar{\Psi} d\tau. \quad (8)$$

Das erste Glied von (8) erhält man einfach so, daß man  $z^2$  bzw.  $r^2$  nach der Schrödingerschen Ladungsdichte mittelt, zur Berechnung des zweiten Gliedes setzen wir (7) ein:

$$\begin{aligned} \int \Psi \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} z_i z_k \bar{\Psi} d\tau &= \frac{1}{N!} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^N \sum_{\mu, \nu=1}^N \int \psi_\mu(i) z_i \bar{\psi}_\mu(i) d\tau_i \cdot \int \psi_\nu(k) z_k \bar{\psi}_\nu(k) d\tau_k \\ &\quad - \frac{1}{N!} \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^N \sum_{\mu, \nu=1}^N \int \psi_\mu(i) z_i \bar{\psi}_\nu(i) d\tau_i \cdot \int \psi_\nu(k) z_k \bar{\psi}_\mu(k) d\tau_k. \end{aligned} \quad (9)$$

Das erste Glied in (9) verschwindet wegen der Auswahlregeln. Zur Berechnung des zweiten führen wir zuerst die Summation nach  $i$  und  $k$  durch. Zu jedem festgehaltenen Werte von  $\lambda$  und  $\mu$  wird es  $N!$  solche Glieder geben, die nur in der Benennung der Veränderlichen voneinander verschieden sind und darum zu demselben numerischen Ergebnis führen. Es folgt also:

$$\begin{aligned} \int \Psi \sum_{i,k} z_i z_k \bar{\Psi} d\tau &= - \sum_{\mu, \nu} \left| \int \psi_\mu z \bar{\psi}_\nu d\tau \right|^2 \\ &= - \sum_{\substack{n, l, m, s \\ n', l', m', s'}} \left| \int \psi_{n, l, m, s} z \bar{\psi}_{n', l', m', s'} d\tau \right|^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Andererseits ist aber nach einer bekannten Summenregel<sup>1)</sup>:

$$\sum_m \left| z \begin{pmatrix} n' & l-1 & m \\ n & l & m \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{3} l \left| r \begin{pmatrix} n' & l-1 \\ n & l \end{pmatrix} \right|^2, \quad (11)$$

woraus wir für (10)

$$- \frac{2}{3} \sum_{n, n'} \sum_l \left\{ l \left| r \begin{pmatrix} n' & l-1 \\ n & l \end{pmatrix} \right|^2 + (l+1) \left| r \begin{pmatrix} n' & l+1 \\ n & l \end{pmatrix} \right|^2 \right\} \quad (12)$$

erhalten. Der Zweier-Faktor rührt vom Spin her. Also folgt endlich aus (8) und (12):

$$r^2(00) = \sum_{i=1}^N \bar{r}_i^2 - 2 \sum_{n, n'} \sum_l \left\{ l \left| r \begin{pmatrix} n' & l-1 \\ n & l \end{pmatrix} \right|^2 + (l+1) \left| r \begin{pmatrix} n' & l+1 \\ n & l \end{pmatrix} \right|^2 \right\}. \quad (13)$$

<sup>1)</sup> Z. B. Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/1, Artikel von H. Bethe, S. 433.

Das erste Glied in (13) erhält man einfach so, daß man  $r^2$  nach der Schrödingerschen Ladungsdichte mittelt. Bei Berücksichtigung des Austausches wird also  $r^2(0,0)$  immer kleiner sein. Da neuerdings die Eigenfunktionen des  $\text{Cl}^-$ -Ions von D. R. Hartree und W. Hartree<sup>1)</sup> unter Berücksichtigung des Elektronenaustausches (Fock'sche Methode) berechnet wurden, so wollen wir mit deren Hilfe das erste und das zweite Glied in (13) berechnen. Die mit einer Rechenmaschine ausgeführte numerische Auswertung ergibt  $38,55^2$ ) und 12,84 für diese zwei Größen in Hartreeschen atomaren Einheiten. Im Falle des  $\text{Cl}^-$ -Ions erhalten wir also den numerischen Wert von (13), wenn wir das ohne Berücksichtigung des Austausches berechnete Glied mit 0,66693 multiplizieren.

Diese vollständige numerische Berechnung von (13) ist jedoch nur in den seltensten Fällen möglich, weil die dazu notwendigen Eigenfunktionen noch nicht genügend bekannt bzw. berechnet sind. Das erste Glied auf der rechten Seite von (13) steht dagegen auch in der Formel der diamagnetischen Suszeptibilität. Dieselbe lautet, bezogen auf ein Grammatom in CGS-Einheiten:

$$\chi = -\frac{e^2 L}{6 m c^2} \sum_{i=1}^N \overline{r_i^2} = -2,83 \cdot 10^{10} \sum_{i=1}^N \overline{r_i^2}, \quad (14)$$

wo  $L$  die Loschmidtsche Zahl bedeutet. Da die Suszeptibilitäten empirisch bekannt sind, so können wir aus ihnen  $\sum \overline{r^2}$  berechnen. Das zweite Glied in (13) kann man dagegen nicht aus der Erfahrung entnehmen und im allgemeinen Falle auch nicht theoretisch berechnen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß das Verhältnis der beiden Glieder bei den meisten ähnlich gebauten Ionen nicht sehr verschieden sein wird<sup>3)</sup>. Wir wollen darum, um den Elektronenaustausch berücksichtigen zu können, unsere aus (14) berechneten Ergebnisse noch mit dem obenerwähnten Faktor 0,66693 multiplizieren.

Die numerischen Ergebnisse bezüglich der positiven Alkali- und negativen Halogenionen sind in der Tabelle 1 angegeben. In der zweiten Zeile stehen die diamagnetischen Suszeptibilitäten  $\chi^4$ ), in der dritten die Polarisierbarkeiten  $\alpha^5$ ), in der vierten die mit Hilfe von (13), (14) und (4) be-

<sup>1)</sup> D. R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **156**, 45, 1936. — <sup>2)</sup> Dieser Wert wurde schon von D. R. Hartree und W. Hartree in der zitierten Arbeit im Zusammenhang mit dem Problem der diamagnetischen Suszeptibilität berechnet. — <sup>3)</sup> Darüber kann man sich leicht überzeugen, wenn man das erste und das zweite Glied in (13) für verschiedene Ionen, z. B. mit Hilfe von Slaterschen Eigenfunktionen berechnet. — <sup>4)</sup> E. C. Stoner, Magnetism and Matter. London, Methuen and Co., 1934, S. 271. — <sup>5)</sup> Geiger-Scheel, Handbuch der Physik 2 Aufl., Bd. XXIV/2, Artikel von M. Born u. M. Göppert-Mayer, S. 742.

rechneten Frequenzmittelwerte  $\bar{\nu}$ , multipliziert mit der Planckschen Konstante  $h$ , die wir in der fünften Zeile mit den Ionisations-<sup>1)</sup> und Elektronenaffinitätsenergien<sup>2)</sup> vergleichen. Endlich stehen in der sechsten Zeile die mit Hilfe der hier berechneten Frequenzmittelwerte  $\bar{\nu}$  und unter Berücksichtigung des Austausches erhaltenen Größen  $r^2(00)$  aus (3) berechneten van der Waalsschen Konstanten  $c$  zwischen zwei gleichen Ionen. Die Suszeptibilitäten beziehen sich auf ein Grammion, alle übrigen Größen sind für ein Ion in CGS-Einheiten angegeben.

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß bei den positiven Ionen die Mittelwerte  $h\bar{\nu}$  tatsächlich ungefähr mit den Ionisationsenergien übereinstimmen, bei den negativen Halogenionen sind jedoch diese Mittelwerte viel größer, was davon herrührt, daß die Elektronenaffinitätsenergie der kleinste Nenner in der Formel der Polarisierbarkeit ist und erst das daran sich anschließende Kontinuum den wesentlichen Teil der Dispersion ausmacht.

Tabelle 1.

|                            | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Rb <sup>+</sup> | Cs <sup>+</sup> | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> | J <sup>-</sup> |
|----------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| $Z$                        | 0,7             | 5,4             | 13,4           | 23,0            | 35,0            | 12,0           | 24,0            | 36,0            | 53,0           |
| $\alpha \cdot 10^{24}$     | 0,025           | 0,17            | 0,80           | 1,50            | 2,35            | 0,99           | 3,05            | 4,17            | 6,28           |
| $h\bar{\nu} \cdot 10^{12}$ | 101,48          | 114,5           | 60,38          | 55,27           | 53,68           | 43,70          | 28,36           | 31,12           | 30,42          |
| $J \cdot 10^{12}$          | 119,8           | 74,8            | 50,4           | 43,4            | 37,2            | 6,52           | 5,97            | 5,64            | 5,09           |
| $c \cdot 10^{60}$          | 0,0470          | 2,482           | 28,98          | 93,26           | 222,38          | 21,63          | 197,92          | 405,87          | 871,39         |

Zuletzt wollen wir noch in der Tabelle 2 die mit Hilfe der hier besprochenen Methode berechneten van der Waalsschen Konstanten zwischen ungleichen Ionen angeben.

Tabelle 2.

|                       | K <sup>+</sup> | Rb <sup>+</sup> | Cs <sup>+</sup> |                       | K <sup>+</sup> | Rb <sup>+</sup> | Cs <sup>+</sup> |
|-----------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| F <sup>-</sup> . . .  | 30,11          | 54,35           | 84,07           | Br <sup>-</sup> . . . | 102,75         | 186,81          | 267,37          |
| Cl <sup>-</sup> . . . | 70,63          | 128,64          | 199,55          | J <sup>-</sup> . . .  | 150,01         | 272,97          | 423,03          |

Es sei noch bemerkt, daß, wenn wir die von den inneren Schalen herrührenden Anteile von  $\Sigma r^2$  aus unseren Formeln weglassen würden, die berechneten Mittelwerte von  $h\bar{\nu}$  und auch die van der Waalsschen Konstanten etwas kleiner ausfallen könnten. Die Abweichungen sind jedoch

<sup>1)</sup> R. de L. Kronig, The Optical Basis of the Theory of Valency. Cambridge University Press. 1935. S. 71. — <sup>2)</sup> J. H. de Boer, Electron Emission and Absorption Phenomena. Cambridge University Press. 1935. S. 31.



so klein, daß sie außerhalb der Genauigkeit der Methode liegen und wären außerdem auch sehr schwer zu berechnen.

§ 2. Bekannterweise haben Born und Mayer<sup>1)</sup> die empirische Tatsache, daß die Alkalihalogenide, abgesehen vom CsCl, CsBr und CsJ in Steinsalztyp, die drei letzteren dagegen in CsCl-Typ kristallisieren, eben auf die Verschiedenheit der van der Waalschen Energie in den erwähnten zwei Typen zurückgeführt. Im CsCl-Typ ist diese Energie größer und darum kann für aus stark polarisierbaren Ionen aufgebauten Verbindungen der letztere Typ der stabile sein. Die genannten Verfasser benutzten bei ihren Berechnungen die Londonsche Formel und fanden, daß man tatsächlich die experimentellen Befunde erklären kann, wenn man die aus der Londonschen Formel erhaltenen Ergebnisse verdoppelt. In den erwähnten zwei Typen erhält man die van der Waalsche Energie aus  $W = -C/R^6$ , wo im NaCl-Typ

$$C = 6,59518 e_{+-} + 1,80674 \frac{e_{++} + e_{--}}{2} \quad (15)$$

und im CsCl-Typ

$$C = 8,7088 e_{+-} + 3,5445 \frac{e_{++} + e_{--}}{2} \quad (16)$$

ist und  $e_{++}$  und  $e_{--}$  die Konstanten zwischen gleichen und  $e_{+-}$  dieselbe zwischen ungleichen Ionen bedeuten. Mayer<sup>2)</sup> hat dann die van der Waalschen Konstanten aus dem Gange der Dispersion bei den Alkalihalogeniden berechnet und dabei wesentlich größere Werte gefunden, welche die willkürliche Verdoppelung dieser Werte erklären. Ähnlich hat auch Buckingham (l. c.) größere Werte rein theoretisch berechnet.

Neuerdings haben Wagner und Lippert<sup>3)</sup> auf experimentellem Wege gezeigt, daß bei niederen Temperaturen auch das RbCl (und demzufolge wahrscheinlich auch RbBr und RbJ) im CsCl-Typ kristallisieren. Da RbCl bei der Kondensation aus der Dampfphase eben wegen seiner noch zu hohen Temperatur im NaCl-Typ auskristallisiert und auch bei weiterer Abkühlung im metastabilen Gleichgewicht dieses Gitter beibehält, statt eine allotrope Umwandlung durchzumachen, so benutzen die genannten Verfasser als Unterlage bei der Kondensation TlCl-Schichten, weil diese Verbindung auch bei Zimmertemperatur im CsCl-Typ kristallisiert. Das Thalliumion hat außerdem noch fast dieselbe Größe wie das Rb<sup>+</sup>. Mit Hilfe dieser Methode hat man tatsächlich zeigen können, daß bei tiefen

<sup>1)</sup> M. Born u. J. E. Mayer, ZS. f. Phys. **75**, 1, 1932. — <sup>2)</sup> J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys. **1**, 270, 1933. — <sup>3)</sup> G. Wagner u. L. Lippert, ZS. f. phys. Chem. (B) **33**, 297, 1936.



Temperaturen (unter  $-190^{\circ}\text{C}$ ) für RbCl ein Gitter vom CsCl-Typ das stabile ist. Auch Bridgeman<sup>1)</sup> hat schon früher beobachtet, daß die Dichten von RbCl, RbBr und RbJ mit zunehmendem Druck im Anfang langsam bei 5525, 4925 und 4050 kg/cm<sup>2</sup> Druck, aber sprunghaft zunehmen und von diesen Werten an sich wieder nur ganz allmählich ändern. Bridgeman glaubte nicht, daß es sich dabei um eine Umwandlung von NaCl im CsCl-Typ handelt, doch muß es nach den Messungen von Wagner und Lippert wohl so sein.

Da sich die Berechnungen der Gitterenergie auf den absoluten Nullpunkt beziehen, so deutet auch dieser Umstand darauf hin, daß die van der Waalsschen Energien groß sein müssen, um auch noch bei den erwähnten drei Rubidiumhalogeniden die Stabilität des CsCl-Gitters zu erklären.

In der folgenden Tabelle 3 geben wir in der zweiten Spalte die von Born und Mayer berechneten Änderungen der Gitterenergie beim Übergang vom NaCl-Typ zum CsCl-Typ an ohne Änderung der van der Waalsschen Kräfte, d. h. also die Summe der Änderung der Coulomb-Energie und der Abstoßungsenergie bei festgehaltener Gitterkonstante und der Änderung der gesamten Gitterenergie, die infolge einer 3%igen Aufweitung der Gitter bei diesem Übergang, dem eine Energieänderung von 50/100 entspricht, entsteht. In der dritten Spalte stehen die Änderungen der van der Waalsschen Energien  $\delta W_A$ , die mit Hilfe von (15) und (16) und nach der in dieser Arbeit angegebenen Methode berechnet wurden, in der vierten zum Vergleich die von Born und Mayer mit Hilfe der London-schen Formel berechneten Werte  $\delta W_L$  und endlich in der fünften, die Summe der zweiten und dritten Spalte.

Tabelle 3.

|                 | $\delta E_0$ | $\delta W_A$ | $\delta W_L$ | $\delta E$ |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| K F . . . . .   | 0,666        | — 0,297      | — 0,132      | 0,369      |
| K Cl . . . . .  | 0,680        | — 0,327      | — 0,140      | 0,353      |
| K Br . . . . .  | 0,717        | — 0,469      | — 0,135      | 0,248      |
| K J . . . . .   | 1,000        | — 0,578      | — 0,151      | 0,422      |
| Rb F . . . . .  | 0,635        | — 0,432      | — 0,177      | 0,203      |
| Rb Cl . . . . . | 0,490        | — 0,436      | — 0,163      | 0,054      |
| Rb Br . . . . . | 0,446        | — 0,503      | — 0,149      | — 0,057    |
| Rb J . . . . .  | 0,554        | — 0,584      | — 0,150      | — 0,030    |
| Cs F . . . . .  | 0,650        | — 0,529      | — 0,289      | + 0,121    |
| Cs Cl . . . . . | 0 306        | — 0,385      | — 0,184      | — 0,079    |
| Cs Br . . . . . | 0,290        | — 0,423      | — 0,164      | — 0,133    |
| Cs J . . . . .  | 0,290        | — 0,489      | — 0,157      | — 0,199    |

<sup>1)</sup> P. W. Bridgeman, ZS. f. Krist. **67**, 365, 1928.

Es sei noch bemerkt, daß Wagner und Lippert bei dem Übergang des RbCl vom NaCl- im CsCl-Typ nur eine 1,3%ige Vergrößerung des kleinsten Ionenabstandes gefunden haben, doch wollen wir auf die Berechnung dieser weiteren Korrektur nicht mehr eingehen.

Wie wir aus der Tabelle ersehen, erklären die neuen Werte der van der Waalsschen Energie die Stabilität des CsCl Gitters bei CsCl, CsBr, CsJ und auch bei RbBr und RbJ. Der kleine positive Wert bei RbCl ist wohl durch den Näherungscharakter der Rechnung bedingt. Andererseits ist aber zu bedenken, daß in diesen Berechnungen die Polarisationsenergie nicht enthalten ist. Im Falle von punktförmigen Ionen würden zwar im NaCl und CsCl Gitter nur die von der vierten Kugelfunktion herrührenden Glieder in der Reihenentwicklung des Potentials übrigbleiben; da jedoch die Elektronenwolken der Ionen sich teilweise überdecken und deformieren, so sind die Polarisationsenergien auch in Koordinationsgittern nicht ganz unbedeutend, wie ja das auch die Verfestigung der Ionen in den Kristallgittern beweist<sup>1)</sup>. Diese Polarisationsenergien verhalten sich aber ganz analog, wie die van der Waalsschen Energien und führen zu einem scheinbar noch größeren Werte derselben. Im Zusammenhange mit dieser Frage sei auf eine Arbeit von May<sup>2)</sup> verwiesen, in der die Umwandlungstemperaturen von CsCl und NH<sub>4</sub>Cl berechnet werden.

§ 3. Die höheren Näherungen der van der Waalsschen Energie hat zuerst Margenau<sup>3)</sup> für den Fall von zwei Wasserstoffatomen angegeben:

$$E_W = - \frac{1}{R^6 \cdot 3 I_0} \left[ (r^2(00))^2 + \frac{3}{R^2} r^4(00) r^2(00) + \frac{21}{5 R^4} (r^4(00))^2 \right], \quad (17)$$

wo die zwei letzten Glieder die höheren Näherungen darstellen.

Buckingham hat (l.c.) die Kirkwoodsche Näherungsformel auf diesen Fall erweitert. Ganz analog kann man auch die bei der Herleitung von (5) benutzte Methode zur Berechnung der höheren Glieder heranziehen. Auf die Bedeutung dieser Glieder bei der Berechnung der Gitterenergie haben Mayer<sup>4)</sup> und Buckingham hingewiesen. Im Zusammenhang mit dieser Frage sei auf den folgenden Umstand aufmerksam gemacht. Bei der Berechnung des ersten Gliedes wird  $r^2$  über die Schrödingersche Ladungsdichte gemittelt, bei den hier noch angegebenen höheren Näherungen jedoch  $r^4$ . Je höher aber die Potenz von  $r$  ist, über die wir mitteln, desto mehr verschiebt sich das für die Berechnung wesentliche Gebiet nach außen.

<sup>1)</sup> Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **90**, 693, 1934 und **94**, 655, 1935. —

<sup>2)</sup> A. May, Phys. Rev. **52**, 339, 1937. — <sup>3)</sup> H. Margenau, ebenda **38**, 747, 1931. — <sup>4)</sup> J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys. **1**, 270 u. 327, 1933.

Um diesen Tatbestand zu veranschaulichen, sind die aus den erwähnten Hartreeschen Tabellen, wo der Elektronenaustausch mitberücksichtigt ist, berechneten Summen in Fig. 1 und 2 als Funktion von der Entfernung vom Kern eingezeichnet. Da für  $\text{Cl}^-$  der Goldschmidtsche empirische Ionenradius  $1,81 \text{ \AA} = 3,42 a_H$  ist, so sehen wir aus der Fig. 1, daß bei der

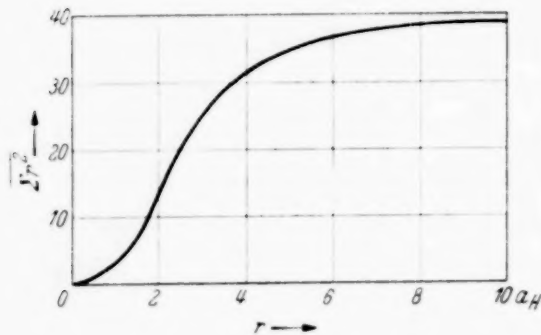


Fig. 1.

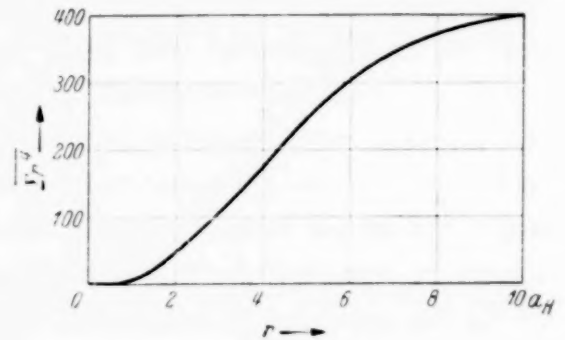


Fig. 2.

Mittlung von  $r^2$  der dafür wesentliche Teil der Elektronenwolke noch fast ganz innerhalb des empirischen Ionenradius liegt, bei der Mittlung von  $r^4$  aber schon stark außerhalb. Daraus folgt, daß im Kristallgitter die Berechnung der höheren Näherungen der van der Waalsschen Energie besonders im Falle von unmittelbaren Nachbarn mit großen Schwierigkeiten verbunden ist.

*Budapest, Institut für theoret. Physik d. Universität, Oktober 1937.*

## Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn Ilie C. Purcaru: „Beitrag zum Studium über die Natur der oszillierenden Funkenentladung“<sup>1)</sup>.

Von A. Ionescu.

(Eingegangen am 27. Oktober 1937.)

Zu der obigen Arbeit, deren angekündigte Ergänzung wir bis heute erwartet haben, wollen wir folgende Bemerkungen machen:

1. Verfasser behauptet, daß in seinen Versuchen die lineare Geschwindigkeit des Filmbandes, worauf die oszillierende Entladung verzeichnet wurde, 200 m/sec betrug und daß daher feinere Einzelheiten erhalten werden konnten als bei den Versuchen von Feddersen, obgleich bei Feddersen die relative Geschwindigkeit des Bildes etwa sechsmal größer war.

2. Nach der Ausdehnung der Bilder zu urteilen, konnte die Dauer der Entladung nicht mit der angegebenen Genauigkeit bestimmt werden. — Auf den dem Text beigegebenen Lichtbildern ist übrigens diese Breite gar nicht gleichmäßig.

3. Verfasser bezeichnet als Genauigkeitsgrenze der Messungen eine Entladungsdauer von der Größenordnung  $10^{-8}$  sec (Tabelle 2). Eine solche Genauigkeit war aber bei einer Filmgeschwindigkeit von 200 m/sec sicher nicht zu erreichen.

4. In der Arbeit wird keine Angabe gemacht über das System, das das Bild auf den Film entwirft. Wenn dem äußersten Auflösungsvermögen im untersuchten Falle eine Bildgröße von der Ordnung 0,1 mm entspricht, spielt die Aberration des Abbildungssystems, falls ein solches verwendet wird, eine wesentliche Rolle.

5. Aus der ganzen Darstellung ist nicht zu ersehen, was der Ausdruck „gewöhnlicher Funke“ bedeutet.

6. Verfasser behauptet, daß die Entladung oszillatorisch ist; in diesem Falle bleibt das Fehlen jeder Periodizität in den veröffentlichten Lichtbildern unerklärlich.

Aus obigen Bemerkungen wird klar, daß Herr Purcaru weit davon entfernt war, die Genauigkeit der Versuche von Feddersen zu erreichen.

Bukarest, Physikalisches Institut der Universität, den 26. Okt. 1937.

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **93**, 315, 1935.

## Autorenregister.

- Alfvén, Hannes. Versuch zu einer Theorie über die Entstehung der kosmischen Strahlung. II. S. 579.
- Ardenne, Manfred von. Ein neuer Weg zur Herstellung von Lichtquellen mit gleichbleibender Energie im Bereich sichtbarer Wellenlängen. S. 414.
- Bär, Werner s. Güntherschulze, A.
- Barschauskas, K. Beitrag zur Energieverteilung im kosmischen Strahlenschauer. S. 713.
- Bartels, Hans. Berichtigung zu der Arbeit „Über Anregung und Emission der Atomgrenzkontinua“. S. 424.
- Becker, A. und Kruppke, E. Zur Kenntnis des Selenphotoelements. I. Die Einwirkung mittelschneller Kathodenstrahlen. S. 474.
- Beer, B. S. Rotationsanalyse der  $0 \rightarrow 4$ ,  $0 \rightarrow 5$ ,  $1 \rightarrow 4$ - und  $1 \rightarrow 5$ -Banden des III. pos. CO-Systems. S. 73.
- Betz, Hans s. Güntherschulze, A.
- Blüh, Otto. Gasadsorption im elektrischen Feld. (Nach Versuchen von Viktor Schwab.) S. 369.
- Boersch, H. Elektronenoptische Abbildung von Dampfstrahlen nach der Dunkelfeldmethode. S. 493.
- Bopp, Fritz. Über die Beziehungen der Londonschen Gleichungen zur Beschleunigungstheorie der Supraleitung. S. 623.
- Bothe, W. und Maier-Leibnitz, H. Eine Besonderheit bei der Umwandlung von  $B^{10}$  in  $C^{13}$ . S. 513.
- Braunbek, Werner. Die empirische Genauigkeit des Masse-Energie-Verhältnisses. S. 1.  
— Zur Frage der Spannungsabhängigkeit des Zündverzugs. S. 180.
- Callisen, F.-I. Absorptionsmessungen an mittelschnellen Kathodenstrahlen und weichen Röntgenstrahlen in Sauerstoff. S. 15.
- Cario, G. und Stille, U. Anregung und Ionisierung im aktiven Stickstoff. S. 396.
- Conrad, R. s. Schäfer, Karl.
- Ditchburn, R. W. Über die Diskontinuität der Lichtabsorption an der Seriegrenze von Linienspektren. S. 719.
- Duhm, B. Über die Absorption des Kupfersulfats und ihre Beeinflussung durch schweres Kristallwasser. S. 589.
- Eckarth, Herbert. Stark-Effekt an Magnesiumlinien. S. 182.
- Eichborn, Johann-Ludwig von s. Suhrmann, R.
- Fischer, Fr., Gudden, B. und Treu, M. Becquerel-Effekt an Bleiglanz. S. 200.
- Fleischer, R. und Pietzsch, H. Der selektive Photoeffekt an Oxyd-



- kathoden mit eingebauten Metallatomen. S. 322.
- Fleischmann, R. Resonanzniveaus der beiden  $\text{Br}^{80}$ -Isomere. S. 205.
- Fues, E. Über die Grenzleistung von Dimensionsbetrachtungen. S. 662.
- Garbuny, M. Relative Intensitäten und Übergangswahrscheinlichkeiten der rotgelben Neonlinien. S. 362.
- Gentner, W. Anlagerungsprozesse durch schnelle Protonen. S. 354.
- Gombás, Paul und Péter, Gyula. Berechnung der wichtigsten Konstanten des metallischen Strontiums und Bariums. S. 656.
- Gratsiatos, J. Die Bildfehler der schwachen magnetischen Elektronenlinse. S. 382.
- Gross, B. Über die Anomalien der festen Dielektrika. S. 217.
- Gudden, B. s. Fischer, Fr.
- Güntherschulze, A. und Bär, Werner. Die Übertemperatur im Dunkelraum der Glimmentladung. S. 642.
- — Die Elektronenablösung durch den Aufprall der positiven Ionen auf eine  $\text{MgO}$ -Kathode einer anomalen Glimmentladung. S. 730.
- und Betz, Hans. Untersuchungen über die Funken der elektrolytischen Ventilwirkung. S. 347.
- — Spitzenwirkung bei elektrolytischen Ventilanoden. S. 633.
- Guntsch, Arnold. Über einige neue Banden des Magnesiumhydrids. S. 420.
- Gwinner, E. und Kiessig, H. Der Einfluß der Gitterbindung auf die  $\text{Bor-K}$ -Linie. S. 449.
- Hagen, C. und Sandhagen, M. Verteilung der an  $\text{Al}$ -Netzen ausgelösten Sekundärelektronen. S. 132.
- Herzberg, Luise. Rotationsschwingungsspektren im photographischen Ultrarot von Molekülen, die das Wasserstoffisotop der Masse 2 enthalten. III. Die Bande  $1.161 \mu$  des  $\text{HDO}$ . S. 549.
- Hiedemann, E. und Osterhammel, K. Optische Untersuchungen der Richtcharakteristik von Ultraschallquellen. S. 273.
- und Schreuer, E. Zur Periodizität der Abbildung von Ultraschallwellen. S. 463.
- Hippel, A. von. Bemerkung zu meiner Arbeit: „Einige prinzipielle Gesichtspunkte zur Spektroskopie der Ionenkristalle und ihre Anwendung auf die Alkalihalogenide“. S. 559.
- Hylleraas, E. A. Über die Eigenschwingungen des Tetraedermoleküls. S. 86.
- Über die Bindungskräfte zwischen elementaren Kernpartikeln. S. 258.
- Ionescu, A. Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn Ilie C. Purcaru: „Beitrag zum Studium über die Natur der oszillierenden Funkenentladung“. S. 795.
- Jaeckel, Rudolf. Über die Neutronenresonanzniveaus von Iridium und Rhodium und die gegenseitige Überdeckung ihrer Resonanzgebiete. S. 669.
- Junkelmann †, Richard. Lichtanregung durch Wasserstoff- und Deuteriumkanalstrahlen. S. 561.
- Katz, Gerhard. Von den sekundären Kathodenstrahlen der Isolatoren. S. 48.
- Kiepenheuer, K. O. Über Zählrohre für das sichtbare Spektralgebiet. S. 145.
- Kiessig, H. s. Gwinner, E.
- Kockel, Bernhard. Über einige Mehrfachprozesse zwischen Elektronen, Positronen und Lichtquanten. S. 153.
- Kruppke, E. s. Becker, A.
- Kugelman, K. Berichtigung zu der Arbeit: Die Bahnen des Elektrons im Magnetron unter Berücksichtigung der Raumladungen. S. 283.

- Leiss, Carl. Über einen neuartigen Monochromator mit doppelter Zerlegung für das Gebiet von 0,200 bis 4  $\mu$ . S. 766.
- Lörinczi, Katalin. Über die  $g$ -Faktoren der Edelgasterme. S. 177.
- Mache, Heinrich. Der Verdampfungskoeffizient des Wassers und zwei Verfahren zu seiner Bestimmung. S. 310.
- Maier-Leibnitz, H. und Maurer, W. Die längste Protonengruppe bei der Umwandlung des Bors durch Alphastrahlen. S. 509.
- s. Boothe, W.
- Majumdar, R. C. Die Theorie der Ionosphäre. I. Teil. S. 599.
- March, Arthur. Berichtigung zur Arbeit: „Statistische Metrik und Quantenelektrodynamik“. S. 144.
- Maurer, W. Anregungsfunktion und Energieverteilung der Neutronen aus Bor mit Po- $\alpha$ -Strahlen. S. 721.
- s. Maier-Leibnitz, H.
- Mecke, R. Bestimmung von Bindungsmomenten durch ultrarote Absorptionsmessungen. S. 595.
- Neugebauer, Th. Berechnung der van der Waalsschen Wechselwirkung von edelgasartigen Ionen mit Berücksichtigung des Elektronenaustausches. S. 785.
- Nielsen, J. Oskar. Eine Methode zur Verbesserung der Nullpunktstabilität von mehrstufigen Gegentakt-Gleichstromverstärkern. S. 192.
- Oertel, Lothar. Zur Theorie des Ferromagnetismus. I. u. II. S. 746.
- Osterhammel, K. s. Hiedemann, E.
- s. Schreuer, E.
- Papapetrou, A. Diamagnetismus des Elektronengases. S. 387.
- Pavlik, Bohuslav. Theoretische und experimentelle Untersuchung der Biegungsschwingungen freischwinger elliptischer Platten. S. 458.
- Péter, Gyula s. Gombás, Paul.
- Philipp, Ernst. Über die Winkelabhängigkeit bei der Streuung von Neutronen an Protonen. S. 683.
- Pietzsch, H. s. Fleischer, R.
- Pohlmann, R. Über die richtende Wirkung des Schallfeldes auf Suspensionen nicht kugelförmiger Teilchen. S. 497.
- Prasad, S. P. und Verma, M. N. Weitere Untersuchungen der Dielektrizitätskonstanten von Elektronen enthaltenden Räumen. S. 441.
- Przibram, Karl. Über die Fluoreszenz der zweiwertigen Seltenen Erden. Nachtrag zu der Arbeit: „Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerel-Strahlen. IV.“ S. 709.
- Raether, H. Untersuchung der Elektronenlawine mit der Nebelkammer. S. 91.
- Rasmussen, Ebbe. Zeeman-Effekt von Hyperfeinstrukturkomponenten. S. 741.
- Rebsch, R. und Schneider, W. Der Öffnungsfehler schwacher Elektronenlinsen. S. 138.
- Reichenbächer, Ernst. Grundzüge zu einer Theorie der Materie. S. 285.
- Riedl, H. Die Bildfehler 3. Ordnung der kurzen schwachen rein elektrischen Elektronen-Einzellinse. S. 210.
- Riewe, Karl-Heinrich. Über eine thermodynamische Berechnung der Ionisation. S. 680.
- Sandhagen, M. s. Hagen, C.
- Schäfer, Karl und Conrad, R. Massenspektrographische Untersuchungen an Stickstoffwasserstoffen. S. 393.
- Schneider, W. s. Rebsch, R.
- Schreuer, E. und Osterhammel, K. Über einige Interferenzerscheinungen bei Ultraschallwellen. S. 44.
- — Berichtigung zur Arbeit: „Über einige Interferenzerscheinungen bei Ultraschallwellen.“ S. 560.
- s. Hiedemann, E.

- Schüler, H. Über eine quantitative Beziehung zwischen den magnetischen Momenten der Atomkerne. Vorläufige Mitteilung. S. 12.
- Schüttlöffel, Erich. Experimentelle Untersuchungen über den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes und Stoßgrößenverteilungen in Ionisationskammern. S. 425.
- Sha, Yu-Yen. Über die künstliche Radioaktivität von Radiophosphor. S. 111.
- Siedentopf, H. Mikroskopische Beobachtungen an Strichgittern mit periodischen Teilungsfehlern. S. 251.
- Stierstadt, O. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. VII. Die elektrischen Leitfähigkeitsanisotropien des Wismutkristalls. S. 51.
- Stille, U. s. Cario, G.
- Strohmeier, Gustav. Lichtausbeuten im Elektronenstoßleuchten des Thalliumdampfes. S. 409.
- Suhrmann, R. und Eichborn, Johann-Ludwig von. Über den Einfluß des äußeren Feldes auf die Elektronenemissionskonstanten von bariumbedeckten Platinoberflächen. S. 523.
- Svensson, Börje. Über den Stark-Effekt einiger Singulettlinien in Erdalkalienspektren. S. 485.
- Thosar, B. V. Raman-Spektren einiger Diacylamine. S. 780.
- Treu, M. s. Fischer, Fr.
- Verma, M. N. s. Prasad, S. P.
- Wefelmeier, W. Ein geometrisches Modell des Atomkerns. S. 332.
- Weyssenhoff, Jan von. Anschauliches zur Relativitätstheorie. II. Raumzeitmessungen an Gravitationsfeldern. S. 64.
- Wilhelmy †, E. Resonanzaustritt von Protonen und  $\alpha$ -Teilchen. S. 769.
- Winkler, Ernst Hans. Untersuchung der Glühemission am einzelnen Elektron durch eine proportionale Doppelverstärkeranordnung. S. 235.
- Zirkler, Johannes. Kosmische Ultrastrahlung und Meteortätigkeit. S. 653.